

Optische Messmethoden zur Untersuchung der internen Strukturveränderungen in Papier während der Trocknung

Optical Methods for Investigations of Structural Changes In Paper During Drying

Zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation von M.Sc. Vladimir Dovgal aus St. Petersburg

August 2014 — Darmstadt — D 17



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Fachbereich Physik
Institut für Angewandte Physik

Optische Messmethoden zur Untersuchung der internen Strukturveränderungen in Papier während der Trocknung

Optical Methods for Investigations of Structural Changes In Paper During Drying

Genehmigte Dissertation von M.Sc. Vladimir Dovgal aus St. Petersburg

1. Gutachten: Prof. Dr. rer. nat. Wolfgang Elsäßer

2. Gutachten: Prof. Dr.-Ing. Samuel Schabel

Tag der Einreichung: 16. Oktober 2013

Tag der Prüfung: 04. November 2013

Darmstadt – D 17

Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-12345

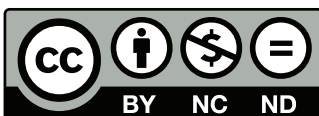
URL: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/1234>

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints,

E-Publishing-Service der TU Darmstadt

<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>

tuprints@ulb.tu-darmstadt.de



Die Veröffentlichung steht unter folgender Creative Commons Lizenz:

Namensnennung – Keine kommerzielle Nutzung – Keine Bearbeitung 2.0 Deutschland

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/de/>

Erklärung zur Dissertation

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation ohne Hilfe Dritter nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Darmstadt, den 18. August 2014

(V. Dovgal)

Inhalt

1. Einleitung und Motivation	2
2. Übersicht über Papiersorten und Produktionsarten	5
3. Trocknungsprozesse für Papier	8
4. Optische Messmethoden in der Papierforschung	14
4.1. Photoakustische Spektroskopie	15
4.2. Raman-Spektroskopie	17
4.3. Nahinfrarotspektroskopie	17
4.4. Mittelinfrarot-Spektroskopie	17
4.5. Kernspinresonanzspektroskopie	19
5. Grundlagen der FTIR-Spektroskopie	21
6. Optische Streuprozesse	29
6.1. Mie-Streuung	30
6.2. Rayleigh-Streuung	32
6.3. Raman-Streuung	33
6.4. Brillouin-Streuung	34
7. Gewichtsmessungen während der Trocknung	35
8. Bestimmung der Porengrößenverteilung von Papierproben	39
8.1. Theoretische Grundlagen der Quecksilberporosimetrie	39
8.2. Messergebnisse und Diskussion	42
9. Transmissionsmessungen im MIR	46
9.1. Experimenteller Aufbau	46
9.2. Messergebnisse und Diskussion	48
10. Ulbrichtkugel-Messungen im MIR	52
10.1. Experimenteller Aufbau	52
10.2. Messergebnisse und Diskussion	54
11. Bestimmung optischer Eigenschaften von Papier	63
11.1. Motivation	63
11.2. Definition optischer Eigenschaften von Papierproben	64
11.3. Indirekte Parameterbestimmung und Methoden	68
11.3.1. Maxwell-Gleichungen	70
11.3.2. Strahlentransportgleichung	71

11.3.3. Diffusionsapproximation der STG	72
11.3.4. Kubelka-Munk-Methode	72
11.3.5. Der Monte-Carlo-Ansatz	74
11.4. Monte-Carlo-Simulation	74
11.4.1. Einleitung	75
11.4.2. CUDAMCML Beschreibung	76
11.5. Nichtlineare Optimierung	79
11.6. Simulationsergebnisse	82
11.7. Messergebnisse und Diskussion	84
11.7.1. Optische Eigenschaften trockener Proben	84
11.7.2. Optische Eigenschaften von Proben während der Trocknung	92
12. Zusammenfassung und Ausblick	98
13. English Summary	100
A. Anhang	101
A.1. Die Probendicken	101
A.2. Die optischen Eigenschaften verwendeter Komponenten	102
B. Danksagung	112
C. Lebenslauf	114

Symbolverzeichnis

α	Einfallswinkel der Strahlung
β	Kontaktwinkel
γ	Oberflächenspannung
\hbar	Reduzierte Plancksche Wirkungsquantum
λ	Wellenlänge der Strahlung
μ_a	Absorptionskoeffizient
μ_s	Streukoeffizient
μ'_s	Reduzierter Streukoeffizient
ν	Frequenz der Strahlung
ω	Kreisfrequenz
Φ	Strahlungsflussdichte
π	Kreiszahl
ρ	Ladungsdichte
σ_a	Absorptionsquerschnitt
σ_s	Streuquerschnitt
Θ	Streuwinkel
\vec{B}	Magnetische Flussdichte
\vec{D}	Elektrische Flussdichte
\vec{E}	Elektrische Feldstärke
\vec{H}	Magnetische Feldstärke
\vec{j}	Verschiebungsstrom
ξ	Gleichverteilte Zufallsvariable
c_0	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum
c_s	Schallgeschwindigkeit
d	Durchmesser eines Streupartikels
d_p	Eindringtiefe der Strahlung in die Probe
D_t	Materialspezifische Diffusionskonstante

e	Eulersche Zahl
g	Streuanisotropiefaktor
h	Plancksches Wirkungsquantum
i	Photonenstrom im Kubelka-Munk-Modell
I_0	Intensität des eingestrahlten Feldes
i_1	Erster Mie-Intensitätsparameter
i_2	Zweiter Mie-Intensitätsparameter
$I_{\Theta S}$	Intensität der in einem Winkel Θ gestreuten Strahlung
$I_{Anti-Stokes}$	Intensität der Anti-Stokes-Linie
I_{Stokes}	Intensität der Stokes-Linie
j	Photonenstrom im Kubelka-Munk-Modell
J_ν	Spektrale Energiedichte eines Schwarzkörperstrahlers
k	Absorptionskoeffizient im Kubelka-Munk-Modell
k_B	Boltzmann-Konstante
L_p	Probenlänge
n	Quotient aus den Brechungsindizes der Kugel und der Umgebung
n_K	Brechungsindex des Kristalls
n_p	Brechungsindex der Probe
n_s	Brechungsindex des Streupartikels
P	Quecksilberdruck
p	Streuintensität in einer Phasenfunktion
Q	Streueffizienzfaktor
R	Abstand zum Zentrum der Kugel
R_0	Reflektivität einer dünnen Probeneinzelschicht
R_g	Reflektivität des Untergrunds
R_t	Totale Reflexion
R_∞	Reflektivität eines quasi unendlich dicken Probenstapels
r_{pore}	Porengröße
s	Streukoeffizient im Kubelka-Munk-Modell

T	Temperatur
t	Zeit
T_d	Direkte Transmission
T_t	Totale Transmission
w	Probendicke

1 Einleitung und Motivation

Die Komplexität moderner Produktionsprozesse wächst stetig an und erfordert neue Gestaltungsansätze. Die Produkte werden hochwertiger, bieten einen größeren Funktionsumfang und werden zugleich günstiger. Zusätzlich steigen die Anforderungen an die Umweltverträglichkeit der Produktionsprozesse an. Um die Produktionskette effizient zu gestalten und die Ressourcen gezielt einzusetzen, sind ausführliche Informationen über den Produktzustand bei jedem Produktionsschritt erforderlich. Die Menge und die Qualität der Information spielt dabei eine wichtige Rolle.

Die Informationsgewinnung erfolgt normalerweise in zwei Schritten. Als Erstes kommt die Datenbeschaffung. Das Produkt tritt hierbei in eine Wechselwirkung mit einem physikalischen Prozess. Gemessen werden dabei meistens physikalische Größen, wie z.B. Gewicht, Farbe, Form, Reflexion oder Transmission von elektromagnetischer Strahlung oder Ultraschall in einem bestimmten Frequenzbereich. Verstärkt werden auch (hyperspektrale) Kamerasysteme eingesetzt, um z.B. topographische Daten der Probe aufzunehmen [1]. Bei der Datenbeschaffung ist eine einfache, robuste und schnelle Gestaltung des Messsystems wichtig. Ausserdem ist in den meisten Fällen die Datenaufnahme direkt in der Produktionslinie ohne den Umweg durch die Qualitätssicherungslabore vorteilhaft. Aus diesem Grund werden kontaktlose Messmethoden bevorzugt.

Im zweiten Schritt folgt die Datenbearbeitung. Hier werden die gesammelten Daten ausgewertet und in Bezug auf die zu beobachtende Größe untersucht. Die Datenbearbeitung kann dabei aus einer einfachen Selektion oder aus einer iterativen, modellbasierten Auswertung bestehen. Meistens werden während der Datenbearbeitung große Mengen von Information prozessiert. Aus diesem Grund sind die Messsysteme mit einer hohen Rechenleistung ausgestattet. Die Rechenleistung kann dabei in Form eines angeschlossenen PCs oder aber als ein eingebettetes System aus z.B. Mikrocontroller, Field Programmable Gate Arrays (FPGAs) oder Complex Programmable Logic Devices (CPLDs) bestehen (Smart Sensors).

Insbesondere die nötige Robustheit aber auch der Kostenfaktor bedingen einen möglichst einfachen Aufbau des Messsystems. Der Informationsgehalt in den Messdaten wird dadurch geringer. Aus diesem Grund verlagert sich der Schwerpunkt auf die Datenauswertung. Die Datenauswertung soll den fehlenden Informationsanteil kompensieren.

Unter den besonders technologie-intensiven Branchen zeichnet sich der Zellstoff- und Papierproduktionssektor aus. Neben einer komplexen Gestaltung der Produktionsketten ist es der immense Energiebedarf, welcher die Papierproduktion zum Ziel vieler neuer Messmethoden und Optimierungsstrategien gemacht hat. Der Papierproduktionssektor zählt zu den energieintensivsten Branchen in der Industrie. Dabei wird der mit Abstand größte Teil der benötigten Energie für die Trocknung von Papier verbraucht. Die Trocknung von Papier hat große Auswirkungen auf die Qualität des Endproduktes. In einer modernen Papiermaschine ist es wünschenswert die Trocknung möglichst gleichmäßig und energieeffizient zu gestalten. Damit die Trocknungsmodule zielgerichtet arbeiten können, muss der Wassergehalt in Papier mit hoher

Geschwindigkeit, hoher lokaler Auflösung und präzise bestimmt werden.

Aus diesem Grund wurden zahlreiche Messmethoden entwickelt, um den Wassergehalt in Papier zu bestimmen. So wurde beispielsweise das Transmissionsverhalten der nassen Probe im Terahertz (THz) Bereich untersucht [2], [3]. Es hat sich herausgestellt, dass die Transmission im THz Bereich stark mit dem Wassergehalt der Probe korreliert. Eine weitere Klasse von Messmethoden erfasst die feuchtigkeitsabhängige Impedanz von nassem Papier [4], [5]. Auch im Mikrowellenbereich lässt sich der Wassergehalt erfassen. So wurde in [6] das frequenzverstimte Mikrowellenfeld benutzt, um den Wassergehalt von organischen Strukturen zu bestimmen. Im sichtbaren und infraroten Bereich wurden ebenfalls Messmethoden für Feuchtigkeitsbestimmung in Papier entwickelt [7], [8], [9], [10]. Ebenso wurden einige ultraschallbasierte Messmethoden zur Feuchtigkeitsbestimmung von Papier entwickelt [11], [12].

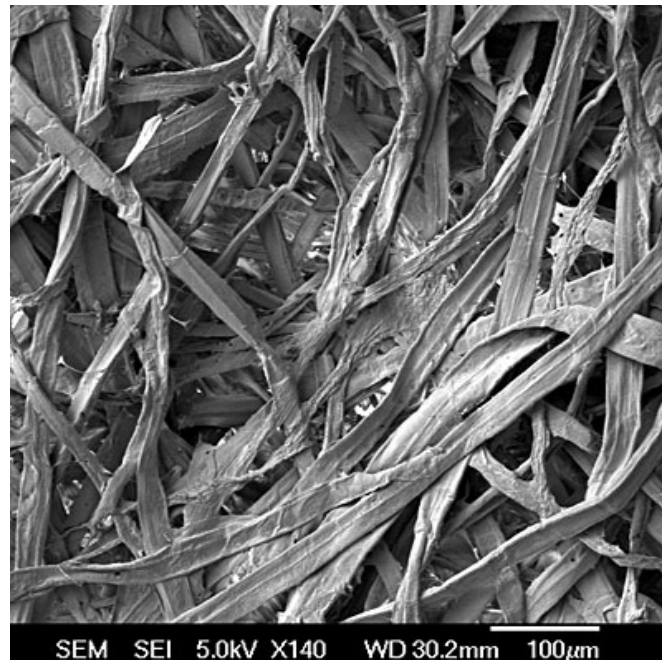


Abbildung 1.1.: Papierstruktur aufgenommen mit einem Elektronenmikroskop [13]

Papier ist ein „unbequemes“ Material für spektroskopische Untersuchungen. Zum einen beruht diese Tatsache auf einer großen Anzahl von Prozessen, welche während der Trocknung simultan ablaufen. Die Papierstruktur ist komplex (Abb. 1.1) und zeigt über mehrere Größenordnungen eine nichtlineare Reaktion auf Umgebungseinflüsse. Auch die Probenaufbereitung ist wegen den häufig stattfindenden Deformationsprozessen eine Herausforderung. Die herkömmlichen spektroskopischen Messmethoden stoßen bei Papier an ihre physikalischen Grenzen, da Papier in den meisten spektralen Bereichen eine Mehrfachstreuung von Licht verursacht. Aus diesem Grund wurden Messmethoden entwickelt, um die Mehrfachstreuung zu vermessen und anschließend zu berücksichtigen. Ein Großteil der spektroskopischen Messmethoden für diffus streuende Materialien stammt ursprünglich aus dem Bereich der medizinischen Bildgebung und Diagnose. So wurden beispielsweise in [14], [15], [16] mittels optischen Spektroskopiemethoden kombiniert mit Monte-Carlo-Simulationen die Struktureigenschaften vom biologischen Gewebe untersucht.

Weiterhin existiert ein selbstständiger Forschungszweig, welcher sich mit der künstlichen Nachahmung von biologischem Gewebe in Bezug auf die optischen Eigenschaften beschäftigt [17], [18], [19]. Dabei werden sog. optische Phantome mit maßgeschneiderten optischen Eigenschaften hergestellt. Sowohl in der Medizin als auch in den technischen Bereichen braucht man eine genaue Kenntnis der Struktureigenschaften. Hierbei sind die optischen Messmethoden ein nützliches Werkzeug.

Die vorliegende Arbeit hat zwei Schwerpunkte. Zum einen besteht die Herausforderung, die optischen Eigenschaften der Probe im mittelinfraroten Spektralbereich trotz Mehrfachstreuung möglichst umfassend aufzunehmen. Dieser Spektralbereich zeichnet sich durch einen hohen Informationsgehalt und eine geringe Überlappung der Absorptionsbänder aus. Zum anderen wird in dieser Arbeit eine Methode vorgestellt, welche mit Hilfe einer modellbasierten, numerischen Auswertung sehr ausführliche Informationen über den Zustand der Probenstruktur (z.B. die Porengrößenverteilung) während der Trocknung liefert. Die Methode ermöglicht dabei einen Perspektivenwechsel von der makroskopischen in die mikroskopische Ebene.

Die Gliederung der Arbeit kann man inhaltlich in zwei Bereiche unterteilen. Im ersten Teil (Kapitel 2 bis 6) wird ein Überblick über die mit den spektroskopischen Messmethoden adressierbaren Fragestellungen in der Papierforschung gegeben. Die in Verbindung mit diesen Fragestellungen eingesetzten Messmethoden werden samt den Anwendungsbeispielen kurz vorgestellt. Ferner werden im ersten Teil der Arbeit die theoretischen Grundlagen für die in der Arbeit eingesetzten Messmethoden präsentiert. Die Grundlagen der Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR-Spektroskopie) sowie die Streuung von Licht werden dabei besonders detailliert behandelt. Der zweite Teil der Arbeit (Kapitel 7 bis 11) beinhaltet die Beschreibung der in der Arbeit verwendeten experimentellen Messanordnungen sowie die Diskussion der Messergebnisse. Die Leitfrage der Arbeit lautet: „Welche Strukturveränderungen finden in den Papierproben während der Trocknung statt?“ Sämtliche Messanordnungen und Messdatenauswertungen zielen darauf ab, diese Frage aus unterschiedlichen Perspektiven zu beantworten. Neben den optischen Messmethoden werden für die Untersuchung der Strukturveränderungen in Papier auch die nicht-optischen Messmethoden (Gewichtsmessungen und Quecksilberporosimetrie) eingesetzt. Der Vergleich der Messergebnisse aus der optischen und der nicht-optischen Perspektive liefert die meisten Erkenntnisse über die innere Struktur der Probe sowie über die Trocknungsprozesse. Kapitel 11 stellt den wichtigsten Beitrag zur Arbeit dar. In diesem Kapitel werden die internen Strukturparameter von Papierproben mit Hilfe einer iterativen, numerischen Auswertung der Messdaten bestimmt. Die Gliederung des elften Kapitels beginnt mit der Definition der optischen Eigenschaften der Probe. Es folgt eine kleine Übersicht über die Methoden der indirekten Parameterbestimmung und über die entsprechenden Modellierungstechniken. Anschließend wird das verwendete Programm für die Monte-Carlo-Simulationen vorgestellt und das Prinzip der nichtlinearen Optimierung erklärt. Beendet wird das elfte Kapitel mit der Diskussion der Simulations- und Messergebnisse. Der Schwerpunkt der Diskussion liegt dabei auf dem Vergleich der optischen und der nicht-optischen Messdaten.

2 Übersicht über Papiersorten und Produktionsarten

Die Produktion von Papier ist ein komplexer Prozess mit vielen Einzelschritten. Der Produktionsprozess wird normalerweise in die Bereiche Stoffaufbereitung, Konstantteil und Papiermaschine unterteilt [20] (Abb. 2.1).

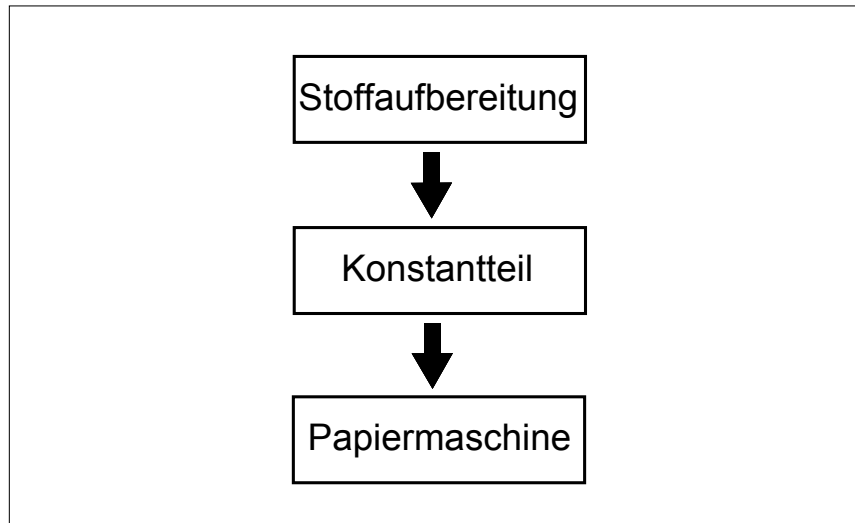


Abbildung 2.1.: Die wichtigsten Etappen in der Papierherstellung [20]

Am Anfang der Produktion steht die Stoffaufbereitung. Je nach Papiersorte und Anwendungsgebiet wird die Anlage mit Zellstoffballen oder Altpapierballen beladen. Das Ziel der Stoffaufbereitung ist es, den angelieferten Rohstoff für den Herstellungsprozess vorzubereiten. Im ersten Schritt der Stoffaufbereitung werden die Rohstoffe in Wasser aufgelöst. Danach erfolgt eine Aussortierung der Störstoffe, wie z.B. Holzsplitter, Kleberreste usw. Des Weiteren werden bei Bedarf die Fasern nach Faserdicke oder Faserlänge sortiert. Die Reinigung der Fasermasse von den restlichen Farbstoffen, Klebern und Wachsen erfolgt während der Flotation. Dadurch werden insbesondere die optischen Eigenschaften des Endproduktes verbessert. Um die Trennung der Wasserkreisläufe während der Produktion zu gewährleisten, wird die Papiersuspension der Eindickung unterzogen. Die Eindickung ist auch für eine effiziente Gestaltung der Transportprozesse während der Herstellung wichtig. Je nach Anwendungsgebiet wird die Papiersuspension zusätzlich gebleicht. Dadurch verbessern sich die optischen Eigenschaften von Papier. Am Ende der Stoffaufbereitung wird die Papiersuspension entwässert. Dadurch erhöht sich die Stoffdichte der Papiersuspension von ca. 5 Prozent auf 30 Prozent.

Im zweiten Schritt, dem Konstantteil wird ein Fasergemisch hergestellt. Die Papiersuspension durchläuft dabei weitere Reinigungsmodule. Die Fasern werden sortiert und gemahlen. Die Mahlung hat einen enormen Einfluss auf die Qualität und die Eigenschaften des Endproduktes. Während der Mahlung werden die physikalischen Eigenschaften der Faser je nach Anwendung angepasst. Ausserdem wird die Fasermasse im Konstantteil durchmischt. Eine konstante Dichte der Fasermasse auf dem Sieb hat einen großen Einfluss auf die Papierqualität. Ein weiterer

wichtiger Parameter ist der Luftanteil in der Papiersuspension. Ein hoher Luftanteil kann einen negativen Einfluss auf die Produktionsbedingungen der Papiermaschine haben. Die Entlüftung der Fasermasse ist daher ein weiterer wichtiger Schritt im Konstantteil. Am Ende des Konstantteils entsteht eine homogene, luftarme und saubere Fasermasse.

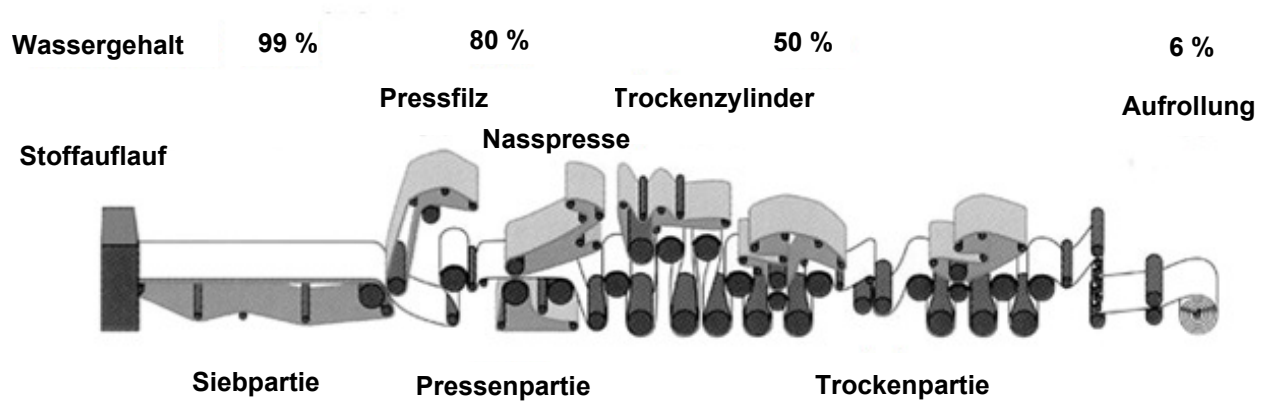


Abbildung 2.2.: Aufbau einer typischen Papiermaschine (teilweise übernommen aus [21])

Im dritten Schritt, der Papiermaschine (Abb. 2.2) wird die nasse Fasermasse in mehreren Schritten in ein Papiervlies verwandelt. Die Fasermasse wird dabei zunächst mit einem Stoffauflauf auf einen Sieb gespritzt. Es existieren mehrere Siebgeometrien, welche unterschiedliche Auswirkungen auf die Papiereigenschaften und Prozesseffizienz haben. Beim Einspritzvorgang müssen viele Parameter kontrolliert werden. Es müssen sowohl die Faserausrichtung als auch die Stoffmenge möglichst homogen gehalten werden. Nach der Blattbildung folgt die Pressenpartie. Dem Papier wird hier durch den mechanischen Druck das Restwasser entzogen. Je mehr Wasser durch das mechanische Pressen entfernt wird, desto weniger Energie muss für die weitere Trocknung aufgebracht werden. Die Pressenpartie beeinflusst außerdem die Oberflächenbeschaffenheit von Papier.

In der Trockenpartie werden, je nach Anforderungen, dampfbeheizte Zylinder, Heißlufttrockner oder Infrarottrockner eingesetzt. Durch die Übertragung der Wärmeenergie auf die Papierbahn wird das restliche Wasser entfernt. Nach dem Verlassen der Pressenpartie ist die Wasserverteilung in der Papierbahn manchmal inhomogen. Um die hohe Qualität von Papier zu gewährleisten, wird die Papierbahn unter Zugabe von Wasser auf die trockenen Stellen homogenisiert. Der Betrieb der Trockenpartie ist sehr energieintensiv und benötigt neben der Stoffaufbereitung den größten Teil der gesamten Produktionsenergie. Aus diesem Grund lohnt sich die Untersuchung der Trocknungsprozesse auch wirtschaftlich.

Am Ende der Papiermaschine wird die Papierbahn ggf. mit Pigmenten bestrichen und geleimt. Dies verbessert die optischen Eigenschaften von Papier und optimiert die Papieroberfläche für das Bedrucken. Schließlich wird die Papierbahn kalandiert und zum Transport aufgerollt.

Die aufgelisteten Produktionsschritte sind typisch für die meisten Papiersorten. Jedoch existieren für diverse Papiersorten Unterschiede in der Reihenfolge, der Anordnung der Module

sowie deren Anzahl. Man unterscheidet vier Hauptbereiche, in den Papier eingesetzt wird. In jedem dieser Bereiche steht eine andere Eigenschaft von Papier im Vordergrund. Den größten Marktanteil haben die grafischen Papiere. Die grafischen Papiere dienen hauptsächlich als Informationsträger. Bei den grafischen Papieren sind vor allem die optischen Eigenschaften relevant. Ausserdem spielen die Bedruckbarkeit und die Haltbarkeit eine wichtige Rolle. Eine weitere Gruppe mit einem vergleichbar hohen Umsatz bilden die Kartone und Verpackungspapiere. Hier sind vor allem die mechanischen Eigenschaften wichtig. In manchen Fällen, z.B. in der Lebensmittelindustrie, ist außerdem eine hohe Reinheit notwendig. Ausserdem ist die Durchlässigkeit von unterschiedlichen Substanzen für die Lebensmittelverpackungen ein wichtiger Parameter. Einen wesentlich geringeren Marktanteil haben die Hygienepapiere. Bei den Hygienepapieren sind die physischen Eigenschaften und insbesondere die hohe Reinheit sehr wichtig. Den geringsten Anteil und dabei die höchste Wertschöpfung haben die Spezialpapiere. Die Einsatzmöglichkeiten von Spezialpapieren sind sehr vielfältig. In manchen Motoren wird Papier als Kraftstofffilter verwendet. Papierfilter findet man auch in den biologischen Laboren. Aber auch in der Chemie und der Medizin wird Papier als Substrat für diverse chemische Reaktionen eingesetzt.

Das Ziel dieser Arbeit ist eine Untersuchung von Prozessen, welche in der Trockenpartie stattfinden. Aus diesem Grund wird im nächsten Kapitel eine Übersicht über die Eigenschaften von Trocknungsprozessen für Papier gegeben. Ausserdem wird die Wechselwirkung zwischen der Papierstruktur und dem Wasser während der Trocknung diskutiert.

3 Trocknungsprozesse für Papier

Trocknung von Papier ist ein komplexer und energieaufwändiger Prozess. Während der Trocknung laufen mehrere Prozesse parallel ab. Um die Trocknungsvorgänge besser zu verstehen werden hier zunächst die für die Blattbildung zuständigen Prozesse näher erläutert. Dadurch werden die Struktureigenschaften und Besonderheiten von Papier ersichtlich. Die Übersicht über die Zusammensetzung von Papier ist in der Abbildung 3.1 dargestellt.

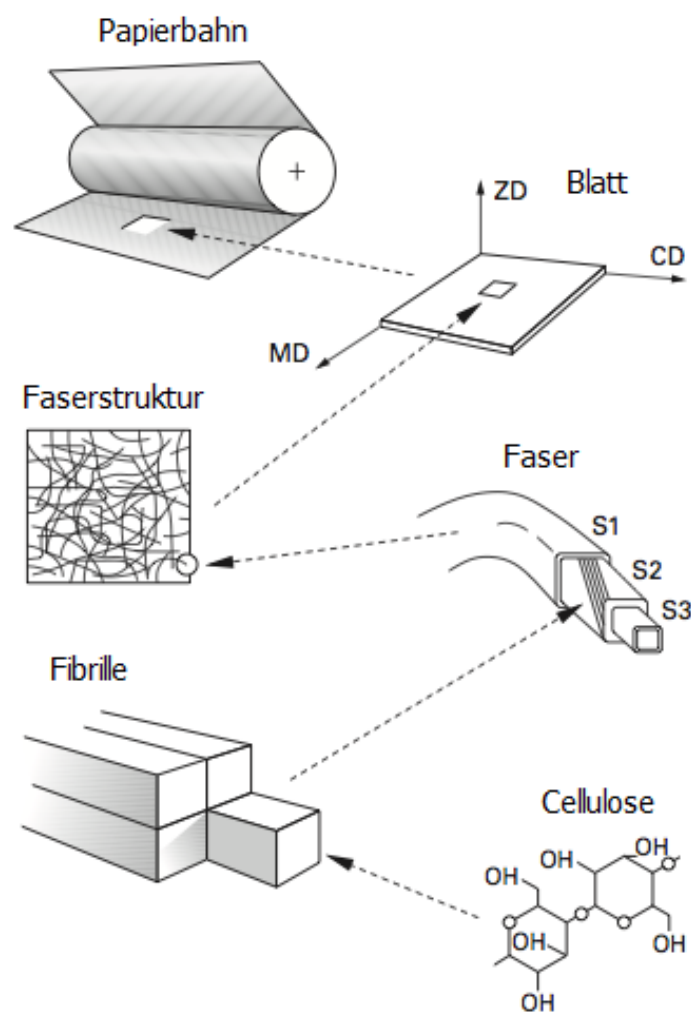


Abbildung 3.1.: Die strukturelle Zusammensetzung von Papier (teilweise übernommen aus [21])

Der wichtigste Rohstoff für die Papierherstellung ist Cellulose. Die Primärstruktur von Cellulose ist relativ einfach [22]. Als Elementarbaustein von Cellulose sind die Cellobiose Einheiten (eine Verbindung aus zwei Glukosemolekülen) anzusehen. Ein Cellulosemolekül kann aus bis zu mehreren tausend Cellobioseeinheiten zusammengesetzt sein. Theoretische Berechnungen [22] zeigen, dass Cellulosemoleküle die Form einer stark gestreckten Helix haben. Die Sekun-

därstruktur von Cellulose ist entscheidend für die meisten funktionalen Eigenschaften. So verbinden sich die nahe gelegenen Cellulosemoleküle durch Wasserstoffbrücken und bilden somit Celluloseblättchen [22]. Durch die Wirkung von Van der Waals Kräften stapeln sich die Celluloseblättchen übereinander. Dadurch können zwei Arten von Strukturen entstehen. Bei der Cellulose *Ia* hat jedes Celluloseblättchen einen positiven Versatz gegenüber dem vorherigen Celluloseblättchen. Bei Cellulose *Ib* entsteht jedes zweite Mal ein negativer Versatz. Die äußere Form solcher Strukturen ist länglich mit einem rechteckigen Querschnitt und wird als Fibrille bezeichnet. Eine Fibrille kann bis zu 40 μm lang sein und ist zum größten Teil kristallin. Durch eine dichte Anordnung von Fibrillen entstehen Zellwände von Holzfasern. Dabei unterscheidet man drei Schichten in einer Zellwand: S1, S2 und S3 (Abb. 3.2). Jede dieser Schichten hat unterschiedliche funktionale Eigenschaften. Die innere Struktur von Holzfasern spielt in der Papierherstellung eine wichtige Rolle. Unter anderem bestimmt sie die Art und die Stärke der Kräfte, welche die Holzfasern in ein Blatt Papier verwandeln.

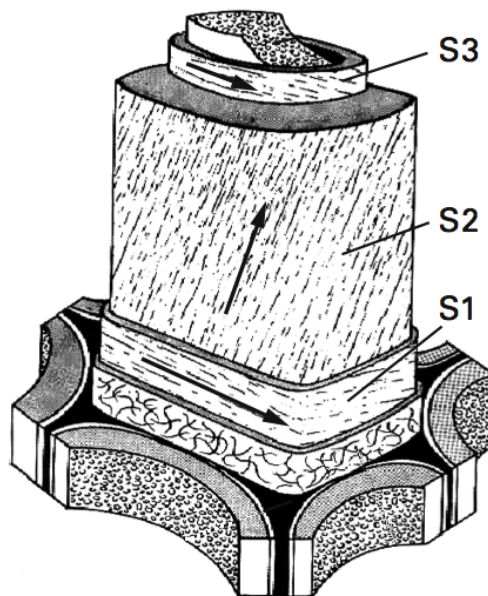


Abbildung 3.2.: Die innere Struktur einer typischen Holzfaser [21]

Es gibt drei Arten von Kräften, welche die Papierfasern zusammenhalten können [23]. Die erste Möglichkeit, die Fasern zusammenzuhalten, ist die Netzwerkkraft. Diese entsteht, wenn eine Faser an mindestens drei Stellen einen Kontakt zu den anderen Fasern hat. Durch die Steifigkeit der Faser wird diese in der gegebenen Position festgehalten.

Wenn zwei feuchte Fasern parallel zu einander in Kontakt gebracht werden, bildet sich zwischen den beiden Fasern ein Meniskus mit einem bestimmten Krümmungsradius. Durch die Einwirkung der Kapillarkräfte auf die Flüssigkeit entsteht ein Unterdruck. Der Unterdruck wirkt auf die Faser anziehend. Je kleiner der Radius vom Meniskus ist, desto höher werden die Anziehungskräfte zwischen den Fasern. Ab einer gewissen Anziehungskraft beginnt die Verformung der Fasern. Aus einem Linienkontakt entsteht dadurch ein Flächenkontakt. Die Kapillarkräfte

sind die zweite Möglichkeit die Fasern miteinander dauerhaft zu verbinden (Abb. 3.3).

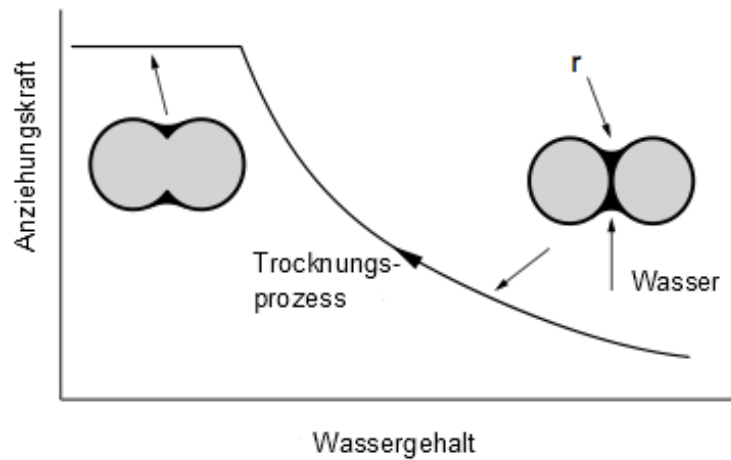


Abbildung 3.3.: Die Anziehungskraft zwischen den Papierfasern wird u.a. durch Kapillarkräfte hervorgerufen [23]

Die dritte Möglichkeit die Fasern zu verbinden sind die Wasserstoffbrücken. Wenn ein Wasserstoffatom sich mit einem Atom mit einer höheren Elektronegativität verbindet (z.B. Sauerstoff, Stickstoff), findet eine Ladungstrennung innerhalb der Verbindung statt. Dadurch wird das Molekül oder die Funktionalgruppe polarisiert. Befinden sich mehrere solche Moleküle oder Funktionalgruppen nahe beieinander, so ziehen sich die entgegengesetzten Polaritäten an. Im Falle von Cellulose, welche u.a. polarisierte Funktionalgruppen enthält, wird das Wasser auf diese Weise an die Cellulosemoleküle gebunden. In einem solchen Fall spricht man von chemisch gebundenem Wasser. Wenn das Wasser aus dem Zwischenraum der beiden Fasern entweicht, entstehen die Wasserstoffbrücken zwischen den polarisierten Funktionalgruppen der Cellulosemoleküle.

Neben den vorgestellten Kräften haben auch andere Effekte einen großen Einfluss auf die Struktur von Papier. Eine wichtige Rolle spielt die Mahlung der Fasermasse. Bei der Mahlung unterscheidet man zwischen der röschen und der schmierigen Art. Durch die rösche Mahlung werden die Fasern im Wesentlichen nur gekürzt. Die anderen Eigenschaften bleiben dabei erhalten. Die schmierige Mahlung verursacht eine Quetschung der Fasern. Dadurch vergrößert sich die Oberfläche der Fasern und die Elastizität nimmt zu. Die rösche Mahlung hat ein großes Porenvolumen im Papier zur Folge. Dadurch wird das Papier saugfähig und weich. Durch die schmierige Mahlung haften die Fasern stärker zusammen und das Papier wird fester und dichter.

Entsprechend der dargestellten Papierstruktur gibt es mehrere Möglichkeiten für Wasseranlagerung in Papier. Die erste Möglichkeit ist das Wasser auf der Oberfläche. Dieses Wasser ist am einfachsten zu entfernen. In der Regel tropft das Oberflächenwasser selbständig durch ein Sieb ab. Eine weitere Möglichkeit ist die Anlagerung von Wasser in den Poren zwischen den Fasern. Dieses Wasser wird in der Regel zum größten Teil in der Pressenpartie entfernt. Je nach Mahlungsart variiert das Volumen von Porenwasser stark. Viel mehr Energie wird für die Entfernung

von Wasser aus den Fasern selbst benötigt. Hierbei spielt die Viskosität von Wasser eine wichtige Rolle. Für die Entfernung von Wasser aus den Fasern wird das Wasser meistens stark erhitzt. Dadurch verringert sich die Viskosität und das Wasser fließt leichter aus den Fasern heraus. Auch die Mahlung und die entsprechende Zersplitterung der Fasern spielt für den Transport von Wasser aus den Fasern eine wichtige Rolle. Am schwierigsten ist das chemisch gebundene Wasser zu entfernen. Hierbei haften die Wassermoleküle durch die Wasserstoffbrückenbildung an den Funktionalgruppen von Cellulose. Das chemisch gebundene Wasser wird unter Zuführung von großen Energiemengen, beispielsweise durch die Verwendung von dampfbeheizten Rollen oder durch Heizlüfter aus der Papierstruktur herausgelöst. Die Reihenfolge der Trocknungsprozesse stimmt mit der Erwähnungsreihenfolge überein. Jedoch verlaufen die Prozesse meistens parallel zu einander. Lediglich der Startzeitpunkt ist unterschiedlich (Abb. 3.4).

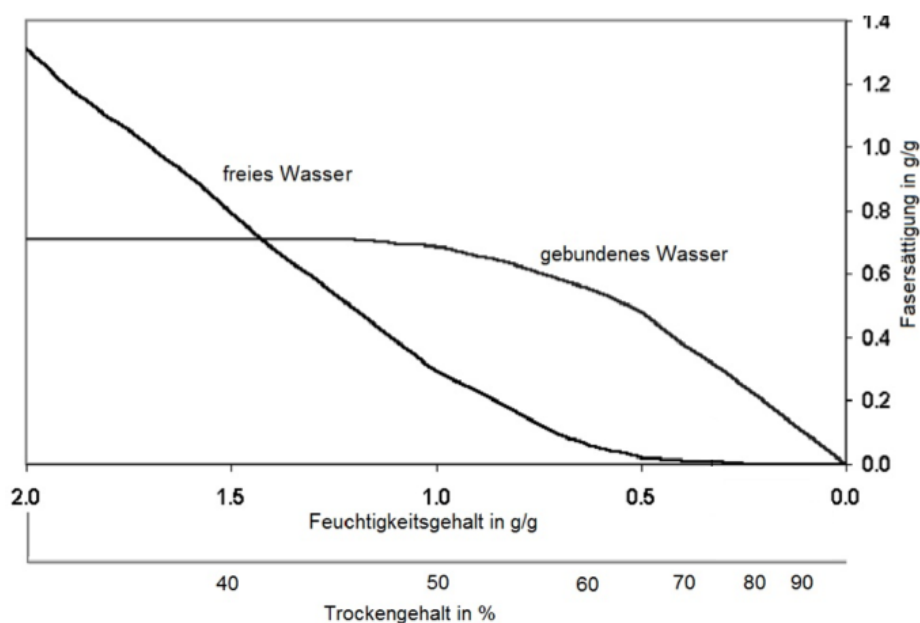


Abbildung 3.4.: Verlauf von freiem und gebundenem Wasseranteil in einer Papierprobe während der Trocknung [24]

Es gibt mehrere technische Möglichkeiten für die Entfernung von Wasser aus der Papierstruktur. Die meisten werden in direkter oder abgewandelter Form im Produktionsprozess eingesetzt. Die technisch einfachste Möglichkeit ist das Verdampfen. Dabei werden große Energiemengen und ein schneller Luftaustausch nahe der Oberfläche von Papier benötigt. Eine Verdampfung kann von der Oberfläche aber auch in den Poren zwischen den Fasern stattfinden. Des Weiteren tragen die Kapillarkräfte zum Transport von Wasser in Papier bei. Diese spielen während der Trocknung sowohl eine positive als auch eine negative Rolle. So kann beispielsweise in der Pressenpartie das Wasser unmittelbar nach dem Pressen wieder in das Papier eingesogen werden. Eine weitere Möglichkeit der Trocknung ist die Sublimation von Wasser. Dabei wird das zuvor gefrorene Wasser von der Eisphase in die Dampfphase überführt. Die Art der Trocknung spiegelt sich in der Strukturbeschaffenheit wieder. So weist beispielsweise das gefriergetrocknetes Papier andere Strukturmerkmale im Vergleich zum heizgetrockneten Papier auf (Abb. 3.5).

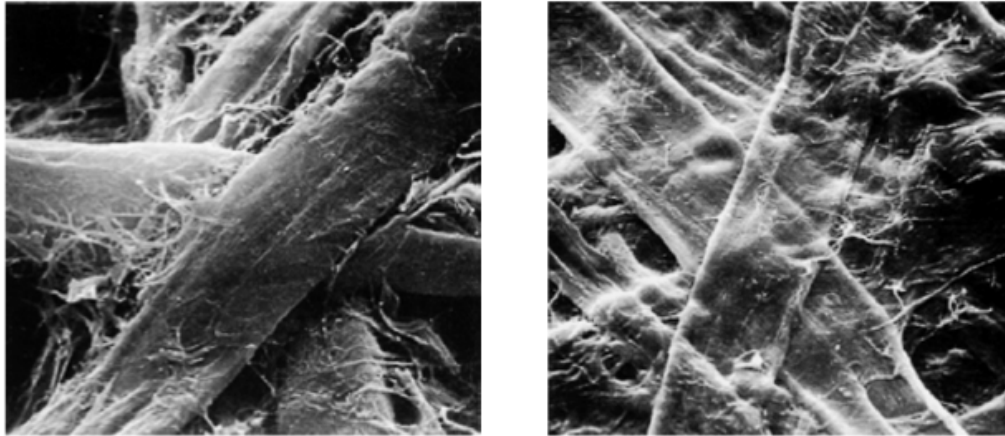


Abbildung 3.5.: Unterschiedliche Trocknungsmethoden haben deutlich verschiedene Faserstrukturen zur Folge; rechts: Trocknung durch Erhitzung; links: Gefriertrocknung [23]

Um die Trocknungsprozesse zu quantifizieren, wurden einige Größen definiert [25]. Der Wasserrückhaltewert gibt an, wie viel Wasser die Fasern halten können. Der Wert wird in einer Zentrifuge gemessen, wo das feuchte Fasergemisch eingegossen wird. Bei einer gegebenen Drehfrequenz ergeben sich Zentripetalkräfte, welche das Wasser aus den Fasern herauspressen. Durch die Vermessung des Gewichtes des Gemisches vor und nach der Messung wird die Wasserhaltekapazität der Fasern bestimmt.

Die Schopper-Riegel Zahl (SR) gibt den Mahlgrad der Fasersuspension an [21]. Gemessen wird der SR Wert an einem Sieb, welches als Filter für die Fasersuspension dient. Abhängig davon, wie stark die Fasern zermahlen sind, findet die Entwässerung eines im Wasser aufgelösten Faserstoffes schneller oder langsamer statt. Ein hoher SR Wert weist auf einen stark zermahlenen Faserstoff hin.

$$\text{Trockenmassegehalt} = \frac{\text{Trockenmasse Faserstoff}}{\text{Trockenmasse Faserstoff} + \text{Gewicht von Wasser}} \quad (3.1)$$

$$\text{Feuchtigkeitsgehalt} = \frac{\text{Gewicht von Wasser}}{\text{Trockenmasse Faserstoff} + \text{Gewicht von Wasser}} \quad (3.2)$$

$$\text{Massenverhältnis} = \frac{\text{Gewicht von Wasser}}{\text{Trockenmasse Faserstoff}} \quad (3.3)$$

Der Trockenmassegehalt gibt an, welchen Anteil die trockene Fasermasse an der Gesamtmasse der Lösung ausmacht. Der Feuchtigkeitsgehalt gibt an, wie hoch der Wasseranteil an der Gesamtmasse der Lösung ist. Das Massenverhältnis gibt das Verhältnis des Wassers zu der Trockenmasse an.

Da die Effizienz der Trocknungsprozesse während der Papierherstellung auch eine wirtschaftliche Bedeutung hat, wurden in den letzten Dekaden viele theoretische Modelle entwickelt, um die Trocknung mathematisch zu erfassen und zu optimieren. Die meisten Modelle beschreiben

die Trocknungsvorgänge auf der mikroskopischen Skala. Während der Trocknung von Papier koexistieren flüssiges Wasser, Wasserdampf und Luft gleichzeitig in der Papierstruktur. Durch Druck- und Temperaturgradienten entlang und insbesondere quer zur Flächennormale entsteht ein Stoff- und Wärmetransport. Dieser führt beispielsweise zur Umwandlung von flüssigem Wasser in Wasserdampf und durch Verdampfung letztendlich zur Trocknung von Papier. Die Modellierung von Trocknungsprozessen in Papier wurde zum ersten Mal durch [26] durchgeführt. Dabei berücksichtigt das Modell eine Wechselwirkung von Papier mit aufgeheizten Trocknungszylindern in einer Papiermaschine. Das Modell von [26] wurde mit der Zeit verbessert und vervollständigt. Weitere unabhängige Modellierungsansätze wurden ebenfalls implementiert [27]. Die meisten theoretischen Modelle zur Abbildung von Trocknungsprozessen in Papier basieren auf den Fourier-Gleichungen. Diese beschreiben sowohl den Wärmetransport als auch den Materialtransport in einer Papierstruktur. Der wichtigste Schritt bei der Auswertung des Modells ist die Kenntnis der Materialkoeffizienten, wie die Wärmeleitfähigkeit und die kapillare Leitfähigkeit [28]. Diese werden durch diverse experimentelle Versuche für die meisten Papiersorten ermittelt.

Zeitlich kann man den Trocknungsprozess in mehrere aufeinander folgende Schritte unterteilen [29]. In der ersten Phase mit einem sehr hohen Wassergehalt findet die Verdampfung von Wasser von der Papieroberfläche statt. Dabei ist die Verdampfungsrate konstant und damit unabhängig von der Restwassermenge in Papier. Die Verdampfung in der ersten Phase ist mit der Verdampfung von der freien Wasseroberfläche vergleichbar [29]. Der Materialfluss zur Oberfläche findet schneller als die Verdampfung statt. Der Gewichtsverlauf der Probe weist in diesem Bereich einen linearen Abfall auf.

Die zweite Phase ist durch eine kleiner werdende Steigung des Abfalls gekennzeichnet [29]. Die langsamere Trocknung hat zwei Ursachen. Zum einen entstehen in dieser Phase trockene Bereiche an der Papieroberfläche. Diese reduzieren die Verdampfungsrate. Ausserdem wird der Materialtransport an die Papieroberfläche langsamer als die Verdampfung. Da die Trocknungsgeschwindigkeit durch den langsamsten Prozess begrenzt wird, findet der Gewichtsverlust langsamer statt. In diesem Fall verdampft das Wasser nicht nur von der Oberfläche, sondern auch in den Poren. Dieser Effekt führt zur Dampfdiffusion in der Papierstruktur und wird von einigen Modellen berücksichtigt.

Die Aufteilung des Trocknungsvorgangs in zwei Phasen ist universell. Lediglich die relativen Zeitanteile der einzelnen Phasen unterscheiden sich je nach Probenbeschaffenheit. Im experimentellen Teil der Arbeit befinden sich die Ergebnisse der Gewichtsmessungen von Proben während der Trocknung. Diese bilden die oben erwähnten Effekte eindeutig ab.

Die Untersuchung von Trocknungsprozessen, insbesondere während der Produktion von Papier ist ein wichtiger Zweig der Papierforschung. Die optischen Messmethoden spielen dabei eine zunehmend große Rolle. Das nächste Kapitel gibt einen Überblick über die optischen Messmethoden, welche im Kontext der Papierforschung eingesetzt werden.

4 Optische Messmethoden in der Papierforschung

Die Herstellung von Papier ist ein langer und komplexer Prozess. Es gibt viele Faktoren, welche diesen Prozess zu einer technologischen und einer logistischen Herausforderung machen. Zum einen existiert eine große Vielfalt der verwendeten Primärrohstoffen. Diese Vielfalt erfordert eine Anpassung der Produktionskette. Zum anderen ist die Vielfalt der Produkterzeugnisse ebenfalls sehr groß. Die Herstellung unterschiedlicher Papiersorten unterscheidet sich teilweise sehr stark von einander.

Die Verwendung und Entsorgung von Rohstoffen (Bsp. Wasser) erfordert eine effiziente und umweltfreundliche Gestaltung, um Papierprodukte günstiger und zugleich hochwertiger zu machen. Die dargestellte Komplexität erfordert eine ständige Kontrolle zahlreicher Parameter während der Produktion. Üblicherweise kann die Ermittlung der Produktionsparameter auf zwei Arten erfolgen. Zum einen werden die Informationen über das Produkt mit Hilfe von sog. on-line Sensoren gemessen. Dadurch erfasst man nahezu das komplette Produkt. Die Messung und Auswertung erfolgt schnell. Aufgrund der rauen Produktionsbedingungen und der erforderlichen Geschwindigkeit werden jedoch meistens einfachere Messmethoden eingesetzt. Die zweite Möglichkeit, die Produktion zu überwachen, ist die Vermessung der Papierproben im Labor. Dieser Ansatz ermöglicht eine viel umfassendere Untersuchung der Parameter. Jedoch kann die Überwachung nur stichprobenartig geschehen.

Eine der wichtigsten Fragen, welche mit zahlreichen Messmethoden adressiert wird, ist die Frage nach der chemischen Zusammensetzung der Rohstoffe für die Papierherstellung [30]. Diese Zusammensetzung hat große Auswirkungen auf die späteren mechanischen und optischen Eigenschaften des Endproduktes. So ist beispielsweise der Ligningehalt eine wichtige Kenngröße während der Zellstoffherstellung [31]. Die Messmethoden für die Bestimmung vom Ligningehalt sind in [32], [33] und [34] beschrieben. Ein weiteres wichtiges Gebiet für die chemische Analyse des Faserstoffes ist die Suche nach Verunreinigungen [35].

Zusätzlich zu der chemischen Zusammensetzung sind die physikalischen Eigenschaften der Fasern von großer Bedeutung. So versucht man mit diversen Messmethoden die Länge, die Dicke sowie den Zermahlungsgrad von Fasern zu bestimmen [36]. Der Einsatzbereich und die entsprechenden Eigenschaften von Papier werden stark von den Fasereigenschaften geprägt.

Eine weitere wichtige Zielgröße für viele Messmethoden ist der Wassergehalt in Papier. Die Trocknung von Papier ist der längste Schritt während der Produktion. Von dem Verlauf der Trocknung hängen viele Produkteigenschaften ab. Die Trocknung benötigt den größten Anteil an Energie in der Produktion und muss daher zielgerichtet und effizient erfolgen. Der relative Wassergehalt in Papier variiert von 95 Prozent am Anfang bis 5 Prozent am Ende der Papiermaschine. Aufgrund einer so hohen Spannweite des relativen Wassergehaltes ist es sehr umständlich mit einer gleichbleibenden Genauigkeit und nur einer Messmethode den kompletten Bereich zu erfassen. Deswegen greift man je nach Feuchtigkeitsintervall zu unterschiedlichen Messmethoden, welche nur in diesem schmalen Feuchtigkeitsintervall präzise Messergebnisse liefern.

Nach dem Trocknen folgt die Charakterisierung des Produktes. Meistens interessiert man sich für die Dichte und die mikroskopischen Strukturparameter. Insbesondere im Bereich der graphischen Papiere erfolgt die Messung optischer Eigenschaften, wie z.B. der Reflektivität oder der Deckkraft.

Für die meisten der oben erwähnten Fragestellungen wurden spezielle Messmethoden entwickelt. Neben dem Einsatzbereich unterscheiden sich die Messmethoden in Bezug auf die verwendeten Technologien. Bei den kontaktlosen Messmethoden unterscheidet man zwischen den ultraschall-basierten [37], [38] und den optischen Verfahren. Die physikalischen Eigenschaften von Ultraschall sind nicht zuletzt wegen der intensiven Nutzung in der medizinischen Bildgebung gut erforscht. Die Erzeugung und Detektion von Ultraschall kann mit Hilfe von kostengünstigen Komponenten erfolgen. Die elektronische Auswertung von Ultraschallsignalen ist dank der hohen Geschwindigkeit moderner elektronischer Komponenten relativ einfach.

Die meisten der oben erwähnten Fragestellungen können auch mit den optischen Messmethoden beantwortet werden. Die optischen Messmethoden erlauben eine höhere Präzision, bessere lokale Auflösung sowie den Zugriff auf die chemische Zusammensetzung von Papier. Manchmal können mit Hilfe von optischen Messmethoden sowohl die chemischen als auch die physikalischen Eigenschaften der Probe simultan vermessen werden. Der Aufwand, eine optische Messmethode für einen bestimmten Einsatzbereich zu implementieren, ist höher im Vergleich zu den anderen Technologien. Wegen der wesentlich höheren Informationsdichte des Messsignals lohnt sich eine solche Investition in den meisten Fällen. Im Folgenden werden die am weitesten verbreiteten optischen Messmethoden samt den zugehörigen Einsatzmöglichkeiten vorgestellt.

4.1 Photoakustische Spektroskopie

Die Photoakustik bildet eine Brücke zwischen den ultraschall-basierten und den optischen Messmethoden für die Papierforschung. Wie die meisten Messmethoden wurde die photoakustische Spektroskopie am stärksten durch die medizinische Bildgebung geprägt [39], [40].

Die photoakustische Spektroskopie basiert auf einer adiabatischen Expansion eines Stoffes infolge einer lokalen Erwärmung. Dabei entstehen Ultraschallwellen, welche durch die Probe propagieren und anschließend detektiert werden. Die Erwärmung wird dabei meistens durch einen leistungsstarken Laser verursacht. Es gibt zwei Bedingungen für eine effiziente, optische Erzeugung von Ultraschallwellen. Die erste Bedingung betrifft die Wärmediffusion in der Probe. Ein zu hoher Wärmediffusionskoeffizient lässt die Energie aus dem erhitzten Bereich schneller abfließen und hindert damit den Expansionsprozess. Die minimale Pulsdauer sollte größer sein als $L_p^2/4D_t$ [40]. Dabei ist L_p die Größe der erhitzten Struktur und D_t die materialspezifische Diffusionskonstante. Die zweite Bedingung betrifft die Schallgeschwindigkeit in der Probe. Eine zu hohe Schallgeschwindigkeit hindert den lokalen Druckaufbau und bedingt Schallwellen mit einer kleineren Amplitude, was das Signal-zu-Rausch Verhältnis verschlechtert. Aus diesem Grund sollte die Pulsdauer kürzer als L_p/c_s sein. Dabei ist c_s die Schallgeschwindigkeit in der Probe. Der schematische Aufbau einer photoakustischen Messanordnung ist in der Abbildung 4.1 dargestellt. Ein leistungsstarker Laser wird auf die Probe fokussiert. Je kleiner der Fokus ist,

desto höher ist die volumenbezogene Leistungsdichte. Für eine hohe Prozesseffizienz muss die Wellenlänge des Lasers möglichst im Bereich der hohen Absorption der Probe liegen.

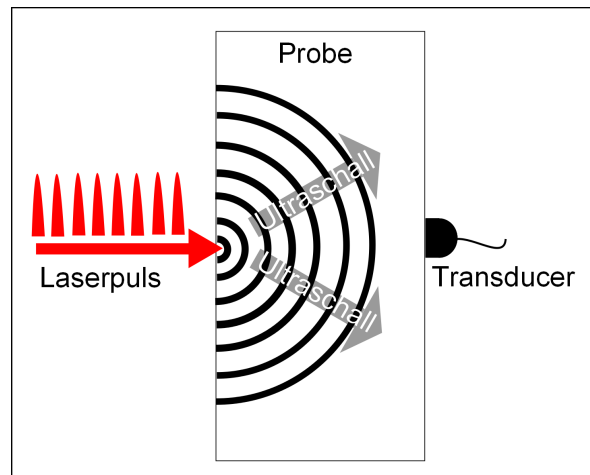


Abbildung 4.1.: Das Prinzip der photoakustischen Spektroskopie

Für eine periodische Erwärmung der Probe muss der Laserstrahl zeitlich moduliert sein. Dies kann auf zwei Arten erfolgen. Die technisch einfachere Möglichkeit ist die Verwendung eines cw Lasers in Kombination mit einem Chopperrad. Hierdurch wird die Modulationsfrequenz nach oben begrenzt. Viel wichtiger als die Modulationsfrequenz ist die Dauer der Anstiegsflanke. Hierbei muss beachtet werden, dass die Energiezufuhr in die Probe schneller erfolgen soll, als der Energieabfluss, z.B. durch die Diffusion. Die zweite Möglichkeit, den Laserstrahl zu modulieren, ist die Verwendung von modengekoppelten oder gütegeschalteten Lasern. Solche Laser weisen in der Regel viel steilere Anstiegsflanken auf und haben zusätzlich höhere Peakleistungen. Aus diesem Grund haben sich beispielsweise Neodym-dotierte Yttrium-Aluminium-Granat-Laser (Nd:YAG-Laser) bei photoakustischen Messmethoden durchgesetzt.

Das Ergebnis der Wechselwirkung vom Laserpuls mit der Probe ist ein Ultraschallsignal. Dabei ist die Bandbreite des Ultraschallsignals antiproportional zu der Dauer des optischen Pulses. Am Entstehungsort der Ultraschallwelle ist dessen Intensität proportional zu der Stärke der Wechselwirkung. Daraus kann man auf die Konzentrationen der zu untersuchenden Stoffe zurückschließen. Durch den sehr kleinen Fokusbereich erreicht man eine sehr hohe räumliche Auflösung. Durch die schmale Linienbreite eines Lasers ist zudem eine gute Unterscheidung zwischen den einzelnen Substanzen möglich. Infolge der weiteren Propagation der Ultraschallwelle durch die Probe treten Signalveränderungen auf. Die Ultraschallwelle wird an den Inhomogenitäten der Probe gestreut und absorbiert. Dies ist meistens ein unerwünschter Effekt. Jedoch können aus dieser Wechselwirkung weitere Informationen über die Probenstruktur gewonnen werden. Die Ausbreitung von Ultraschallwellen in Papier ist sehr gut erforscht. Die photoakustische Spektroskopie ermöglicht die Untersuchung sowohl der chemischen Zusammensetzung als auch der Struktureigenschaften von Papier [38], [41], [42].

4.2 Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektroskopie basiert auf dem Effekt der Raman-Streuung (siehe Kapitel „Streuung von Licht“). Raman-Streuung ist ein inelastischer Streuprozess, bei dem ein Austausch der Energien zwischen den Photonen und den Molekülen stattfindet. Durch diesen Prozess entstehen rot- bzw. blauverschobene Photonen. Dabei ist die energetische Verschiebung spezifisch für die einzelnen Atom- und Molekülarten. Mit Hilfe der Raman-Spektroskopie lassen sich einzelne Substanzen in Papier nachweisen. Somit wird die Methode hauptsächlich für die chemische Analyse von Papier verwendet [43], [7]. Die Anwendungsbereiche sind ähnlich den der FTIR-Spektroskopie. Ein wesentlicher Nachteil der Raman-Spektroskopie ist die Entstehung der sog. "laser induced fluorescence"(LIF) in Proben mit einem hohen Ligningehalt [44]. Aus diesem Grund werden solche Proben mit Hilfe von FTIR-Spektroskopie analysiert.

4.3 Nahinfrarotspektroskopie

Die Nahinfrarotspektroskopie (NIR-Spektroskopie) basiert auf der atomaren und molekularen Absorption von Licht im nahinfraroten Spektralbereich. Jede Substanz hat ihre eigene Kombination aus Absorptionsbändern. Anhand dieser Kombination kann die Zusammensetzung der Probe eindeutig identifiziert werden. Im nah-infraroten Spektralbereich befinden sich die höheren harmonischen der Absorptionsfrequenzen. Aus diesem Grund überlappen sich die Absorptionsbänder oft. Papier enthält sehr viele Substanzen mit komplexen Molekülstrukturen. Daher ist es nicht immer möglich, die Zusammensetzung von Papier anhand vom NIR-Spektrum eindeutig zu bestimmen. NIR-Spektroskopie wird verwendet, um sowohl die chemische als auch die physikalische Zusammensetzung der Probe zu untersuchen [45]. Aufgrund der hohen Verfügbarkeit der optischen Komponenten werden im NIR-Spektralbereich viele Routinemessungen im online Modus gemacht. Meistens nutzt man dafür statt teurerer und technisch komplexer FTIR-Spektrometer die günstigen und einfacheren dispersiven Spektrometer [46].

Der NIR-Spektralbereich eignet sich gut für Untersuchungen von beispielsweise Cellulose. Cellulose kann komplexe Strukturen bilden und somit die Papiereigenschaften maßgeblich beeinflussen. So wurde in [47] die chemische Zusammensetzung von Cellulose in Verbindung mit dem Alter der Papierprobe gesetzt. Des Weiteren wurden mit Hilfe von NIR-Spektroskopie die mechanischen Eigenschaften von historisch wichtigen Dokumenten bestimmt [48]. NIR-Spektroskopie hat sehr vielfältige Einsatzmöglichkeiten in Bezug auf Papierforschung. Mit Hilfe eines portablen Spektrometers wurden beispielsweise die Eigenschaften von Isolierpapierschichten in Transformatoren untersucht [49].

4.4 Mittelinfrarot-Spektroskopie

Die Mittelinfrarot-Spektroskopie (MIR-Spektroskopie) ist technisch aufwändiger als die NIR-Spektroskopie. Dies liegt vor allem an der Verfügbarkeit von optischen Komponenten, Strahlquellen und insbesondere der Detektoren. Der mittelinfrarote Spektralbereich bietet jedoch viele Vorteile im Vergleich zum nahinfraroten Spektralbereich. So haben die meisten Stoffe

im MIR ihre Primärabsorptionsbänder. Aufgrund dieser Tatsache ist die Anzahl von Absorptionsbändern pro Substanz deutlich geringer. Als Folge davon gibt es seltener eine Überlagerung von Absorptionsbändern, was die Identifikation wesentlich erleichtert. Ein weiterer Vorteil von MIR ist die hohe Empfindlichkeit in Bezug auf Wasser. Wassermoleküle haben starke Absorptionsbänder im MIR, was die Untersuchung von Trocknungsprozessen begünstigt.

Für unterschiedliche Probengeometrien und Probentypen wurden im NIR und MIR unterschiedliche Samplingtechniken entwickelt. So werden die verdünnten, wässrigen Lösungen meistens im Transmissionsmodus gemessen. Dies ermöglicht eine lange Wechselwirkungsstrecke bei ausreichend hohem Signal. In festen Proben sind durch die hohe Materialkonzentration die Absorptionsbänder im MIR sehr stark ausgeprägt. Aus diesem Grund wurden Samplingtechniken entwickelt, welche kurze Wechselwirkungsstrecken der Strahlung mit der Probe ermöglichen. Hierzu zählt z.B. die DRIFT (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform) Methode.

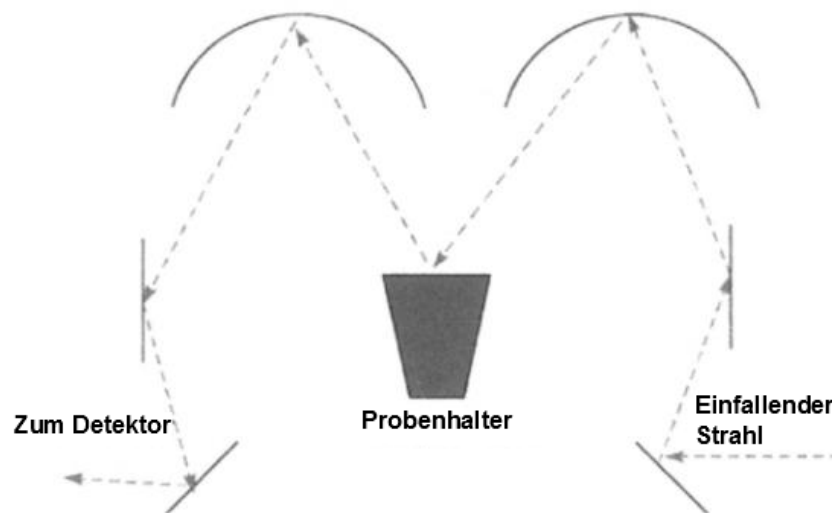


Abbildung 4.2.: Der schematische Aufbau einer Messanordnung der DRIFT-Spektroskopie (teilweise übernommen aus [50])

Bei der DRIFT Methode bestrahlt man die meist poröse und diffus reflektierende Probe mit breitbandiger Strahlung (Abb. 4.2). Die Einkopplung der Strahlung in die Probe und die Vermessung der aus der Probe austretenden Strahlung finden auf der selben Seite der Probe statt. Die reflektierte Strahlung setzt sich aus mehreren Anteilen zusammen. Sie besteht aus direkt und diffus reflektierten Anteilen. Zusätzlich dringt die Strahlung abhängig vom Extinktionskoeffizienten in die Probe ein. Ein Teil der eingedrungenen Strahlung kommt wieder an die Oberfläche. Die eingedrungene Strahlung transportiert Informationen über das Absorptions- und Streuverhalten der Probe. Der Streu- sowie der Absorptionskoeffizient werden meistens mit Hilfe von Kubelka-Munk-Modell (siehe Kapitel „Bestimmung optischer Eigenschaften μ_a und μ_s “) aus den Messdaten bestimmt. Die reflektierte Strahlung enthält Informationen über die Oberflächenstruktur. Die Probenaufbereitung ist relativ einfach und in manchen Fällen nicht notwendig. Aufgrund dieser Tatsache ist die DRIFT Methode besonders verbreitet im Bereich der Papierforschung.

Eine weitere Möglichkeit Proben mit hoher Absorption zu vermessen ist die ATR-Spektroskopie. Hierbei verwendet man die totale Reflexion an der Grenze zwischen dem Probenhalter und der Probe (Abb. 4.3). Die bei der totalen Reflexion auftretenden evaneszenten Felder dringen in die Probe hinein und wechselwirken mit den Substanzen.

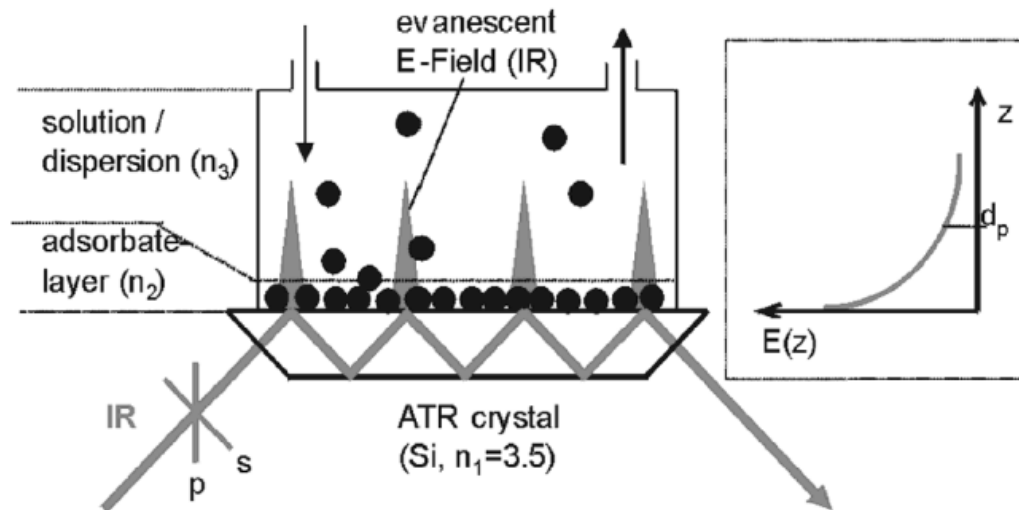


Abbildung 4.3.: ATR-Spektroskopie: schematischer Aufbau [51]

Die Eindringtiefe der Strahlung in die Probe d_p gibt an, in welcher Tiefe die Strahlungsintensität auf $1/e$ abfällt und ist gegeben durch die Gleichung [52]:

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_K \sqrt{\sin^2(\alpha) - \left(\frac{n_p}{n_K}\right)^2}} \quad (4.1)$$

mit der Wellenlänge λ , dem Brechungsindex des Kristalls n_K , dem Brechungsindex der Probe n_p und dem Einfallswinkel der Strahlung α . Der Vorteil der ATR-Spektroskopie ist die geringe Eindringtiefe in Kombination mit einer langen Wechselwirkungsstrecke. Die lange Wechselwirkungsstrecke wird durch die mehrfache Totalreflexion im Probenhalter erreicht. Die ATR-Methode ermöglicht die Analyse von Stoffen mit geringer Konzentration in Proben mit stark absorbierenden Substanzen. Die Probezubereitung erfordert einen engen Kontakt zwischen der Probe und dem Probenhalter. Am besten erreicht man diesen Kontakt durch Verpulverung der Probe.

4.5 Kernspinresonanzspektroskopie

Eine weite Verbreitung in der chemischen Analyse der Papierzusammensetzung hat die Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie). Diese basiert darauf, dass manche Atomkerne

ein permanentes magnetisches Moment aufweisen. Wenn man solche Atome in ein Magnetfeld bringt (Abb. 4.4), ergeben sich energetische Zustände. Solche energetische Zustände hängen einerseits vom Element und andererseits vom umgebenden Magnetfeld ab. Ausserdem variieren die Energieniveaus je nach funktionalem Zustand des Atoms. Ein freies Atom weist andere Energieniveaus auf, als das selbe Atom gebunden in einem Molekül. Mit Hilfe von elektromagnetischer Strahlung kann man zwischen den einzelnen Energieniveaus umschalten. Dabei kann man durch die Absorptionslinien den funktionalen Zustand der Atome bestimmen. Die NMR-Spektroskopie wird oft für quantitative Analysen der chemischen Zusammensetzung von Papier eingesetzt.

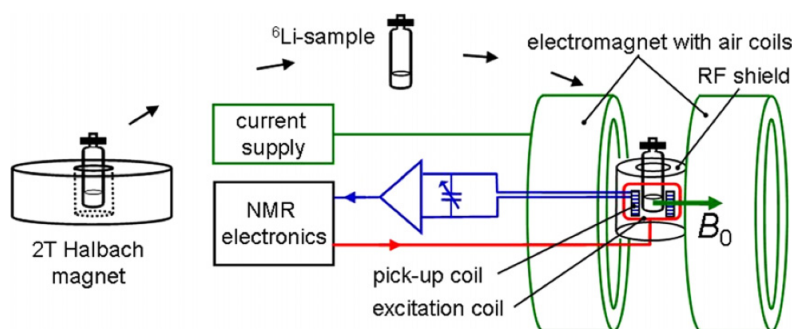


Abbildung 4.4.: NMR-Spektroskopie: schematischer Aufbau [53]

Die optischen Messmethoden erlauben eine umfassende Untersuchung von chemischen und strukturellen Eigenschaften von Papier. Je nach ausgewählter Messmethode kann die gewünschte Probeneigenschaft in der Regel schnell und mit einer hohen lokalen sowie zeitlichen Auflösung ermittelt werden. Einige der oben erwähnten Messmethoden basieren auf der Auswertung der Intensitätsverteilung von Strahlung in einem größeren Spektralbereich. Ein wichtiges Verfahren zur Lösung dieser Aufgabe ist die Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie. In der vorliegenden Arbeit wird die Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR-Spektroskopie) im mittelinfraroten Spektralbereich eingesetzt. Aus diesem Grund werden im nächsten Kapitel die Grundlagen der FTIR-Spektroskopie vorgestellt.

5 Grundlagen der FTIR-Spektroskopie

Der Großteil der in dieser Arbeit gewonnenen Messergebnisse wurde mit einem FTIR-Spektrometer (Bruker Vertex 80v) gemessen. Die FTIR-Spektroskopie ist das Hauptwerkzeug zur Bestimmung der optischen Eigenschaften von Papierproben. Aus diesem Grund werden im folgenden Kapitel einige Grundlagen der FTIR-Spektroskopie vermittelt.

Spektroskopie ist ein Sammelbegriff für Messmethoden, welche als Ergebnis ein Spektrum liefern. Ein Spektrum ist eine Auftragung von Intensität gegenüber der Energie. Ein Spektrum entsteht meistens durch eine Wechselwirkung zwischen Licht oder auch Teilchen (z.B. Elektronen) und der zu untersuchenden Substanz. Die Energie des eingestrahnten elektromagnetischen Feldes wird so gewählt, dass die zu untersuchende Substanz bei dieser Energie Absorptionsbänder aufweist. Die Entstehungsmechanismen der Absorptionsbänder können sehr unterschiedlich sein. Zum einen können atomare Übergänge die Absorption von Photonen verursachen. Eine weitere Möglichkeit sind die energetischen Vibrations- und Rotationszustände von Molekülen. Weitere Bänder können z.B. durch inelastische oder elastische Streuung von Strahlung entstehen. Die Intensität und die Form der Absorptionsbänder ist stark von der verwendeten Messgeometrie abhängig. Ein Spektrum enthält in der Regel sehr viel Information über die Zusammensetzung und den Zustand der Probe. So können neben den einzelnen Energien der Absorptionspeaks auch die Form der Absorptionsbänder analysiert werden. Dadurch kann man beispielsweise auf die Linienverbreiterungsmechanismen zurückschließen. Die Zusammensetzung der Probe kann über die relativen Amplituden der Absorptionsbänder bestimmt werden.

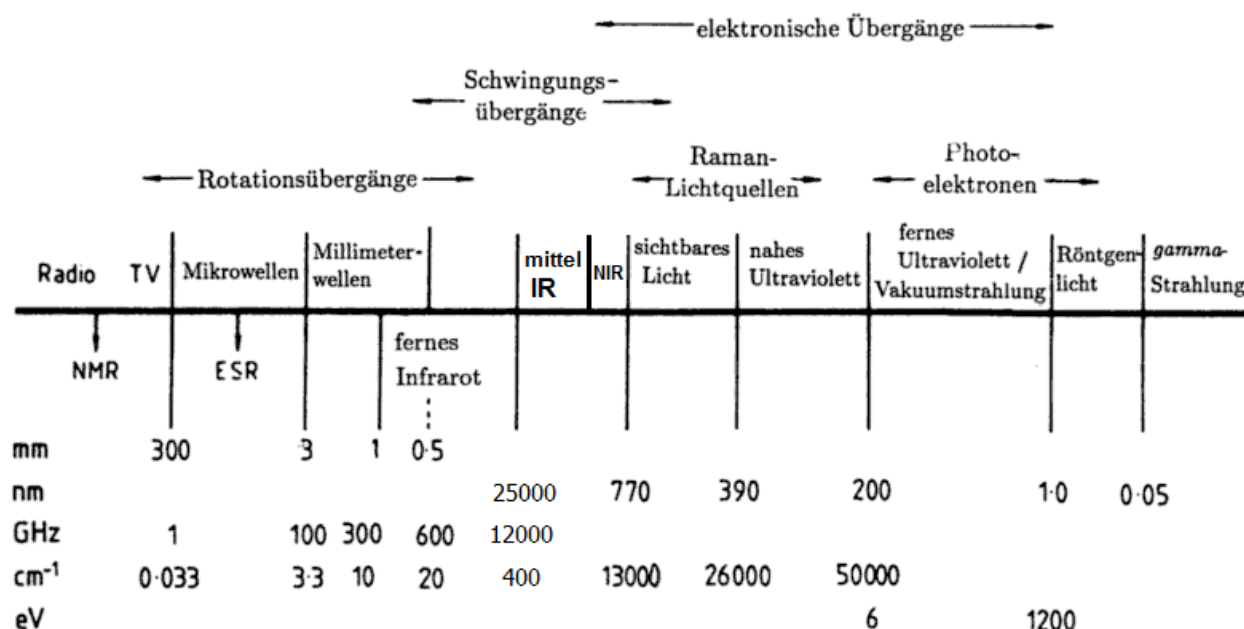


Abbildung 5.1.: Bereiche des elektromagnetischen Spektrums (teilweise übernommen aus [54])

Man unterteilt das elektromagnetische Spektrum in mehrere Bereiche (Abb. 5.1). Die Unterteilung spiegelt zum Teil die historische Entwicklung der Messmethoden wieder. In der In-

frarotspektroskopie unterscheidet man zwischen dem Nahinfrarot- ($0.8\ \mu\text{m}$ - $2.5\ \mu\text{m}$), dem Mittelinfrarot- ($2.5\ \mu\text{m}$ - $25\ \mu\text{m}$) und dem Ferninfrarotbereich ($25\ \mu\text{m}$ - $1000\ \mu\text{m}$) [55]. Dabei befinden sich im mittelinfraroten Spektralbereich die Fundamentalarabsorptionsbanden der meisten Atome und Moleküle. Die Absorptionsbanden im Ferninfrarotbereich (FIR) entsprechen hauptsächlich den Rotationsbewegungen der Moleküle. Der nahinfrarote Spektralbereich beinhaltet die höheren Harmonischen der Rotations- und Vibrationsbanden. Aufgrund von günstigen Komponenten ist der NIR-Spektralbereich weit verbreitet.

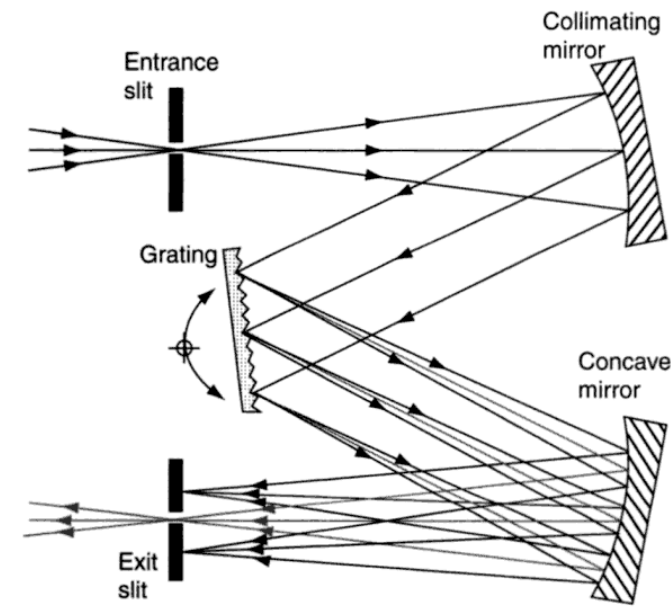


Abbildung 5.2.: Der schematische Aufbau eines Czerny-Turner Monochromators [56]

Ursprünglich basierten die meisten Spektroskopiemethoden auf dispersiven bzw. diffraktiven optischen Elementen. Das breitbandige Licht wurde mit Hilfe von Prismen oder optischen Gittern in einzelne spektrale Komponenten aufgespalten. Mit Hilfe von einem Monochromator (Abb. 5.2) wurden die spektralen Komponenten nacheinander in die Probe eingekoppelt [57]. Durch diverse Verbesserungen gelang es die spektrale Auflösung zu erhöhen und diverse spektrale Bereiche zu „erobern“. Jedoch blieb der wichtigste Nachteil dieser Anordnung, eine zu geringe Aufnahmegeschwindigkeit, bestehen. Die mechanische Drehung des dispersiven Elementes lässt sich nicht beliebig stark beschleunigen. Dadurch ist es nicht möglich sehr schnelle Prozesse spektroskopisch zu untersuchen. Mit der Erfindung neuartiger spektroskopischer Methoden wurden die dispersiven Spektrometer aufgrund ihrer günstigen Bauweise in den Bereich der online Prozessanalyse, Qualitätskontrolle und Routinemessungen verdrängt.

Bei der Entwicklung der dispersiven Spektrometer für den mittelinfraroten Spektralbereich stieß man schnell an physikalische Grenzen. Der Grund hierfür waren die optischen Eigenschaften der dispersiven Elemente im MIR. Die üblichen Materialien für die Herstellung von dispersiven Elementen, wie z.B. Salze, haben im MIR eine sehr geringe Transmission. Die Herstellung von Beugungsgittern für diesen Spektralbereich ist hingegen technologisch kompliziert und teuer. Für die Verwendung eines Michelson-Interferometers für Spektroskopiezwecke fehlte die Möglichkeit einer schnellen Fourier-Transformation. Die Erfindung und die Massenproduk-

tion der Minicomputer in 1965 und die Implementierung der numerischen Version der Fast-Fourier-Transformation (FFT) begünstigte die Entwicklung der FTIR-Spektrometer.

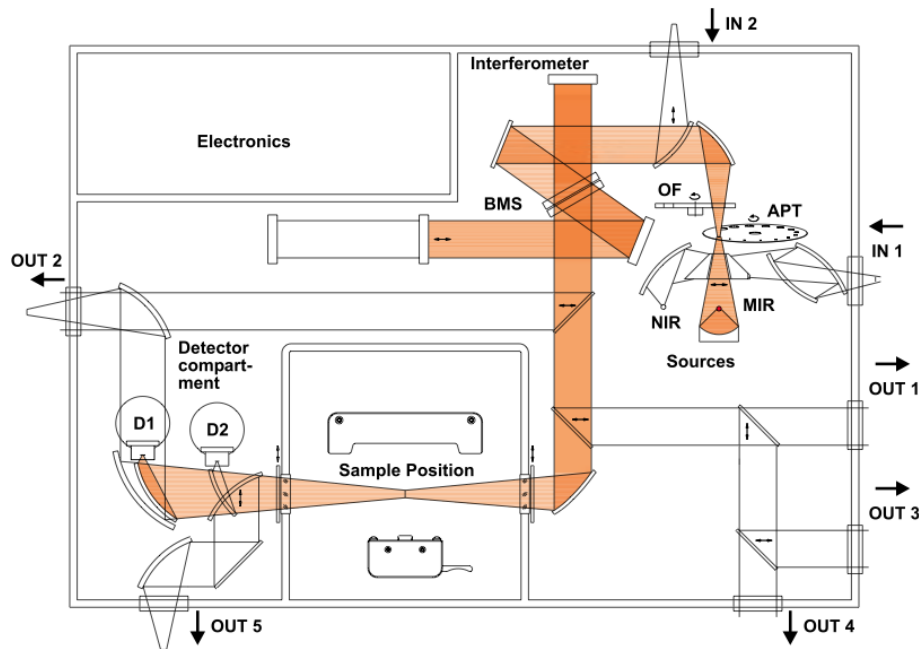


Abbildung 5.3.: Aufbau eines typischen FTIR-Spektrometers (Bruker Vertex 80v) [13]

Der schematische Aufbau eines typischen FTIR-Spektrometers ist in der Abbildung 5.3 dargestellt. Die Strahlung wird von einer Quelle emittiert. Je nach Spektralbereich gibt es unterschiedliche Arten von Strahlquellen. Die Schwarzkörperstrahlung eignet sich sehr gut für breitbandige Untersuchungen. Aus diesem Grund wird in den meisten Spektrometern für NIR und MIR ein elektrisch beheizter Stab als Strahlquelle verwendet. Die spektrale Energiedichte J_ν eines Schwarzkörperstrahlers hängt von der Temperatur T sowie von der Frequenz der Strahlung ν ab und ist durch die Planck-Gleichung gegeben:

$$J_\nu = 2 \frac{h\nu^3}{c_0^2} \frac{1}{\exp(h\nu/k_B T) - 1} \quad [\text{Ws/m}^2] \quad (5.1)$$

In den meisten Anwendungen ist eine hohe spektrale Energiedichte erforderlich. Da diese proportional zu der Temperatur ist (Abb. 5.4), werden die meisten Strahlquellen bei einer möglichst hohen Temperatur betrieben. Allerdings gibt es Faktoren, welche die maximale Betriebstemperatur begrenzen. Die Strahlquellen für NIR-Spektralbereich werden bei ca. 3000 K betrieben [57]. Eine derartig hohe Betriebstemperatur ist nur möglich, weil die Strahlquelle sich im Vakuum befindet. Durch die guten Transmissionseigenschaften der meisten Gläser im NIR ist es möglich, die Strahlquelle sowohl mit Vakuum zu umgeben als auch den optischen Zugang zu gewährleisten.

Bei MIR-Quellen sind die Einschränkungen stärker. Durch die schlechten Transmissionseigenschaften der meisten Gläser im MIR ist es nicht möglich, die Strahlquelle im Vakuum zu be-

treiben. Eine MIR-Strahlquelle wird immer im Kontakt mit der Atmosphäre betrieben [57]. Aus diesem Grund beträgt die Temperatur einer MIR-Strahlquelle normalerweise ca. 1500 K. Eine weitere Einschränkung bzgl. der maximalen Betriebstemperatur ist die Lebensdauer der Strahlquellen. Mit einer höheren Betriebstemperatur sinkt die Lebensdauer der Elemente. Als Material für die Heizstäbe im MIR-Spektralbereich wird oft Siliziumkarbid (kommerzielle Bezeichnung: Globar) verwendet. Für die NIR-Strahlquellen wird normalerweise Wolfram eingesetzt. Für eine vollständige Übersicht über die Strahlquelleneigenschaften siehe [57].

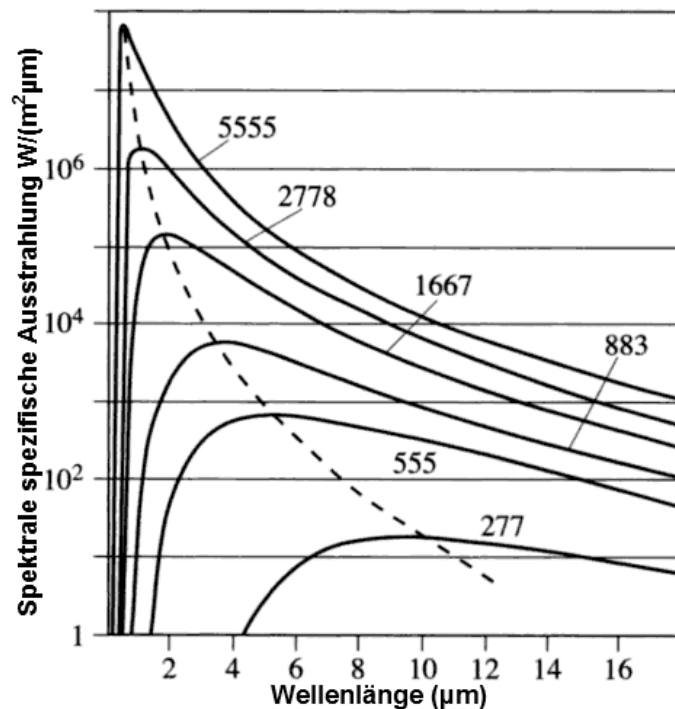


Abbildung 5.4.: Spektren eines Schwarzkörperstrahlers in Abhängigkeit der Temperatur [58]

Das emittierte Licht wird mittels einiger Spiegel in das Interferometer geleitet. Das Interferometer ist der wichtigste Teil eines FTIR-Spektrometers. Der Urtyp eines Interferometers ist das Michelson-Interferometer. Bei einem Michelson-Interferometer trifft der Eingangsstrahl auf einen Strahlteiler und wird in zwei Anteile aufgespalten. Der erste Strahl trifft auf einen unbeweglichen Spiegel und wird zurück auf den Strahlteiler reflektiert. Der zweite Strahl trifft auf einen beweglichen Spiegel und wird ebenfalls auf den Strahlteiler reflektiert. Anschließend werden die beiden Strahlen durch den Strahlteiler rekombiniert. Das Hauptmerkmal eines jeden Interferometers ist die Erzeugung einer optischen Weglängendifferenz (Retardierung) zwischen den aufgespaltenen Strahlen. In einem Michelson-Interferometer wird die Retardierung durch den beweglichen Spiegel erzeugt. Dadurch entsteht eine Phasendifferenz der beiden Strahlen. Die Variation der Phasendifferenz ermöglicht eine Messung der Interferenz zwischen den beiden Strahlen. Üblicherweise wird im Strahlengang des reflektierten Strahls eine zusätzliche Glasplatte eingesetzt, um die optischen Weglängen der beiden Strahlen auszugleichen. Um das Spektrum der Quelle zu vermessen, wird der Interferometerspiegel bewegt. Dabei ergibt sich in Abhängigkeit der Retardierung abwechselnd eine konstruktive oder eine destruktive Interferenz der Strahlen. Das Signal wird mit einem Detektor aufgenommen und wird als Interferogramm be-

zeichnet. Im Falle einer monochromatischen, ideal kollimierten Quelle ergibt sich am Detektor ein quadriertes Kosinus-Signal. Besteht das Spektrum der Quelle aus zwei monochromatischen Linien gleicher Intensität, dann ist das Interferogramm ein Schwebungssignal (Abb. 5.5). Haben die Linien eine unterschiedliche Intensität, dann erreicht das Beat-Signal nicht die Nulllinie. Ein realistischer Fall ist eine Absorptionslinie mit einer Lorentzform. In diesem Fall ist das Interferogramm harmonisch moduliert mit einem exponentiellen Abfall der Amplitude (Abb. 5.5). Dabei ist der Abfall der Amplitude umso schneller, je breiter die Absorptionslinie ist (Abb. 5.5).

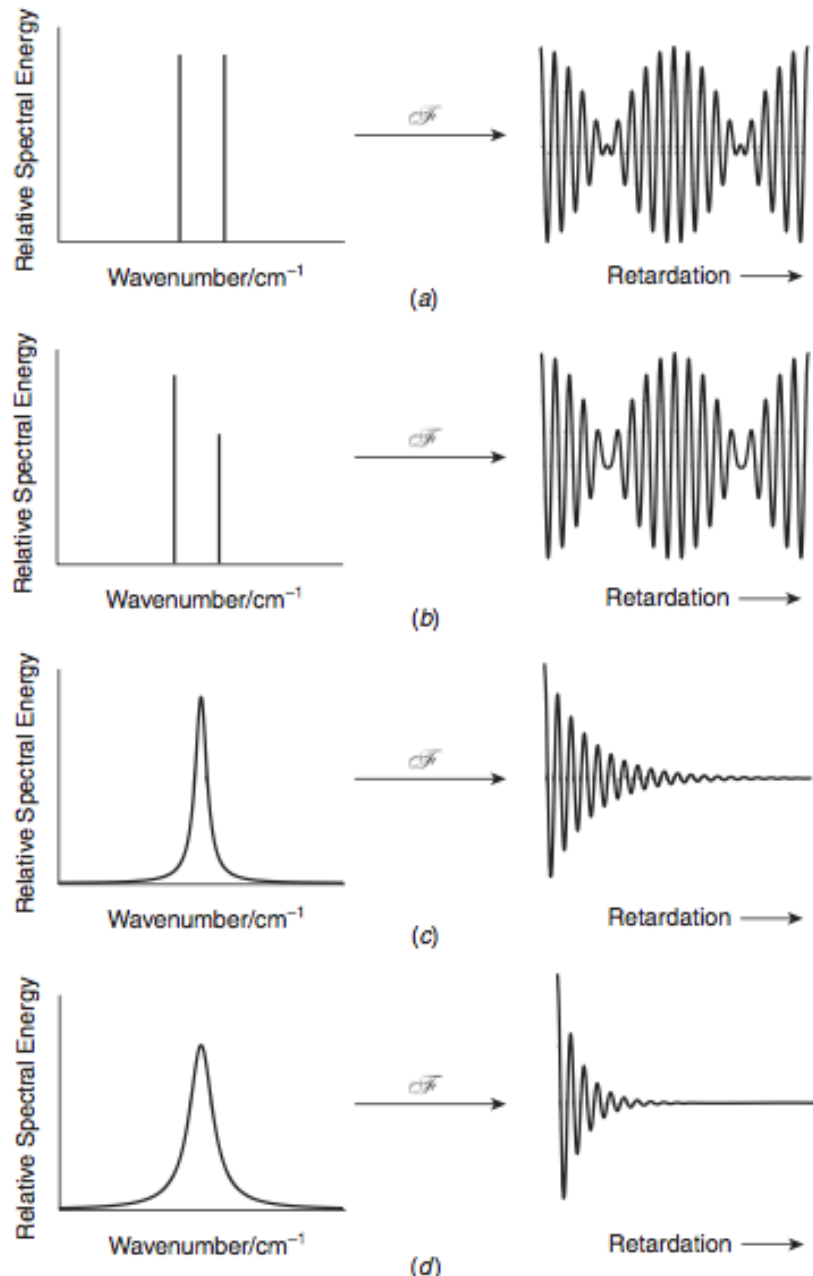


Abbildung 5.5.: Interferogramme für verschiedene Spektren [57], [59]

In einem FTIR-Spektrometer erfolgt die Wechselwirkung der Strahlen mit der Probe normalerweise nach der Rekombination im Strahlteiler. Die Platzierung der Probe zwischen der

Strahlquelle und dem Interferometer ist auch möglich. Die Probe beeinflusst die Intensität der Strahlung in Abhängigkeit ihrer optischen Eigenschaften.

Schließlich gelangt das Licht in den Detektor. Der Detektor ist für die Aufnahme des Interferogramms zuständig. Man unterscheidet zwischen mehreren Typen von Detektoren. Die thermischen Detektoren bilden die erste Gruppe. Beim Einfall der Strahlung verändert sich die Temperatur des Detektormaterials. In manchen Materialien ist die elektrische Leitfähigkeit besonders stark an die Temperatur gekoppelt. Durch die Auswertung des elektrischen Widerstandes kann man auf die Intensität der einfallenden Strahlung zurückschließen. Auf diesem Effekt basieren die thermischen Detektoren. Eine weitere Möglichkeit Strahlung zu detektieren sind die Halbleiterdetektoren. In diesen wird die Energielücke zwischen dem Valenz- und dem Leitungsband genutzt, um Photonen in Elektron-Loch Paare zu konvertieren. Die Halbleiterdetektoren weisen eine viel höhere Quanteneffizienz im Vergleich zu den thermischen Detektoren auf. Eine weitere Gruppe von Detektoren basiert auf dem äußeren Photoeffekt. Wenn das Licht auf eine Kathode des Detektors fällt, werden Photoelektronen freigesetzt. Die anfänglich geringe Menge von Photoelektronen wird durch weitere Verstärkungsstufen (Dynoden) lawinenartig vergrößert. Während der Verstärkung durch Dynoden ist der Detektor für weitere Messungen blockiert (Totzeit). Die spektrale Empfindlichkeit eines solchen Detektors hängt stark vom eingesetzten Detektormaterial ab.

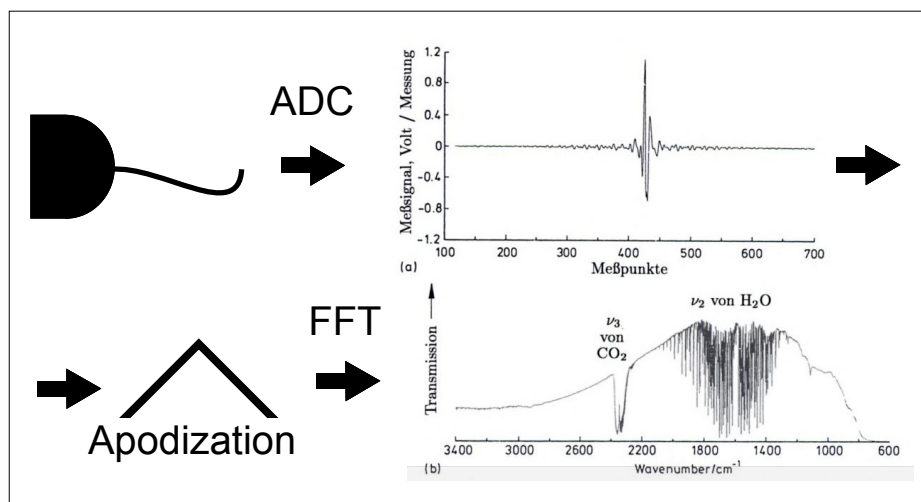


Abbildung 5.6.: Die wichtigsten Signalverarbeitungsschritte in der FTIR-Spektroskopie (Teile übernommen aus [54])

Nach der Detektion steht eine Reihe von wichtigen Auswertungsschritten an (Abb. 5.6). Zunächst muss das Signal für eine weitere Verarbeitung digitalisiert werden. Die Digitalisierung findet in einem Analog-Digital-Konverter (ADC) statt. Zu den wichtigsten Kenngrößen eines ADCs zählen die Frequenz, die Auflösung und die Linearität. Diese Parameter müssen an die restlichen Komponenten angepasst werden. Nach der Digitalisierung wird in den meisten Fällen die Apodisation durchgeführt. Der Grund für die Apodisation ist der endliche Verfahrensweg des Interferometerspiegels. Am Ende der Verfahrenstrecke hört die Aufnahme des Interferogramms abrupt auf. Dadurch entstehen intensive Seitenmodulationen im Interferogramm. Diese Seitenmo-

dulationen sind ein künstliches Artefakt und transportieren in das Spektrum fälschlicherweise Informationen, die nicht durch die Probe verursacht werden. Um die Seitenmodulationen zu reduzieren, multipliziert man das Interferogramm mit einer Apodisationsfunktion. Es gibt mehrere Apodisationsfunktionen, welche den einen oder den anderen Aspekt im Spektrum hervorheben. Eine vollständige Übersicht der Apodisationsfunktionen ist in [57] aufgeführt. Nach der Apodisation wird das Interferogramm mittels FFT in ein Spektrum überführt. Danach werden ggf. weitere Schritte durchgeführt, um die Aussagekraft des Spektrums zu erhöhen (beispielsweise eine Grundlinienkorrektur).


Ein FTIR-Spektrometer weist einige fundamentale Vorteile gegenüber einem dispersiven Spektrometer auf. Der erste Vorteil betrifft die Strahlungsintensität auf dem Detektor. Ein wesentlicher Bestandteil eines dispersiven Spektrometers ist ein Spalt. Der Spalt hat einen direkten Einfluss auf die Auflösung. Eine kleinere Spaltbreite ergibt eine höhere Auflösung. Allerdings hat die Spaltbreite auch Auswirkungen auf die Strahlintensität. Durch diesen Zusammenhang muss ein Kompromiss zwischen einer ausreichend hohen Auflösung und einer ausreichenden Intensität der Strahlung gefunden werden. In einem FTIR-Spektrometer ist ein Spalt nicht erforderlich. Stattdessen wird eine Blende verwendet. Dadurch erreicht viel mehr Leistung den Detektor, was ein verbessertes Signal-zu-Rausch Verhältnis zur Folge hat. Dieser Vorteil wird in der Literatur oft als Durchsatz- oder Jacquinot Vorteil bezeichnet [57].

Ein weiterer Vorteil entsteht durch den Einsatz eines Interferometers anstatt eines Gitter- oder Prismenmonochromators. In einem dispersiven Spektrometer werden die Intensitäten für die einzelnen Spektrenabschnitte sequentiell gemessen. In einem interferometerbasierten Spektrometer werden alle Frequenzen im gewählten Spektralbereich instantan gemessen. Dadurch verbessert sich das Signal zu Rausch Verhältnis und die Aufnahmegeschwindigkeit. Dieser Vorteil wird meistens als Multiplex- oder Fellgett Vorteil bezeichnet [57].

Die Verwendung von einem Helium-Neon-Laser als Referenz für die Abstandsmessung im Interferometer führt zu einem weiteren Vorteil. Dadurch erhöht sich die Genauigkeit der Frequenzmessung. Dieser Vorteil wird als Connes Vorteil bezeichnet [57].

Neben dem Michelson-Interferometer existieren weitere Interferometertypen. Es gibt diverse Anwendungsgebiete für Interferometer, wie z.B. Abstandsmessungen, Vibrationsmessungen, Drehsensoren oder Qualitätskontrollen der optischen Elemente. Neben den Zweistrahlinterferometer wurden auch Mehrstrahlinterferometer entwickelt. Das Hauptziel bei dieser Entwicklung ist die Erhöhung der Messauflösung. Mit den gewöhnlichen Zweistrahlinterferometern ist eine Präzision von ca. $\lambda/20$ erreichbar [60]. Mit den modernen Mehrstrahlinterferometer kann eine Auflösung im Bereich von $\lambda/1000$ erreicht werden. Eine weitere Möglichkeit zur Erhöhung der Messauflösung ist die Spiegelverfahrwegverlängerung. Basierend auf diesem Ansatz wurden Spektrometer mit einem Verfahrweg von über 11 Meter entwickelt [13].

Die FTIR-Spektroskopie ermöglicht eine schnelle und präzise Vermessung der Intensitätsverteilung von Strahlung in einem breiten Spektralbereich. In einem opaken Material, wie beispielsweise in Papier, wird die Intensitätsverteilung sowohl durch Absorption als auch durch die Streu- bzw. Mehrfachstreuungsprozesse beeinflusst. Insbesondere die Mehrfachstreuung von Licht in der Probe kann die Interpretation von Spektren deutlich erschweren. Aus diesem Grund müssen



die Streuprozesse sowohl während der Messung als auch bei der Interpretation von Messdaten unbedingt berücksichtigt werden. Im nächsten Kapitel werden die physikalischen Grundlagen der Lichtstreuung vorgestellt.

6 Optische Streuprozesse

Streuung von Licht ist ein allgegenwärtiges Phänomen und ein fester Bestandteil von fast jeder Wechselwirkung von Licht und Materie. Die meisten makroskopischen Phänomene der Optik, wie z.B. Reflexion, Brechung oder Beugung, können auf Streuung zurückgeführt werden. Auf der mikroskopischen Ebene erfolgt Streuung in mehreren Schritten. Als erstes wird ein Atom mit Licht beschienen. Das Atom stellt in klassischer Sichtweise einen Dipol dar. Der Dipol funktioniert wie eine Antenne und absorbiert die einfallende Strahlung. Die Absorption erfolgt durch die Beschleunigung der Ladungen im Atom. Die beschleunigten Atome werden wiederum selbst zu Quellen elektromagnetischer Strahlung. Die Emissionsrichtung der atomaren Dipole hängt von ihrer Orientierung ab und unterscheidet sich meistens von der Einfallsrichtung. Dadurch ändert sich die Propagationsrichtung der Strahlung, was als Streuung wahrgenommen wird.

In Abhängigkeit von der Anordnung der Atome und den optischen Eigenschaften des einstrahlten Lichtes ergeben sich unterschiedliche Arten von Streuung. Die wichtigsten von ihnen sind in Abbildung 6.1 zusammengefasst.

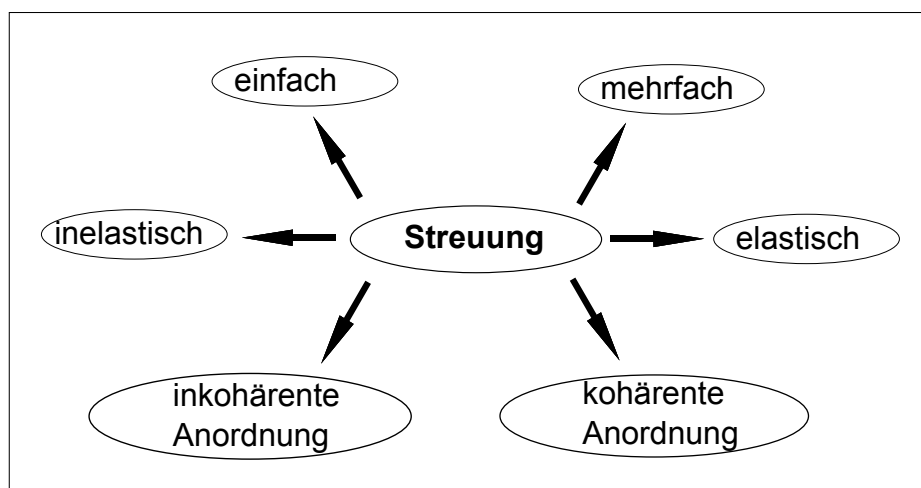


Abbildung 6.1.: Unterschiedliche Arten der Lichtstreuung

Das erste Unterscheidungsmerkmal ist die Anzahl der streuenden Partikel in einem Volumenelement. Gibt es nur ein Teilchen, hat man den einfachsten Fall der Einfachstreuung. Hierbei gibt es eine weitere Unterscheidungsebene nach der Form der Partikel. Der theoretisch am besten erforschte Fall ist der Fall einer Streuung an einer homogenen Kugel. Je nach Kugelgröße wird in diesem Fall entweder die Mie-Theorie ($d \approx \lambda$) oder die Rayleigh-Theorie ($d \ll \lambda$) angewendet. Für Streupartikel anderer Form gibt es diverse Näherungen.

Ist die Dichte der Partikel in einem Volumenelement ausreichend hoch, wird die Mehrfachstreuung relevant. In diesem Fall wechselwirkt ein Photon in der Regel mit mehreren Atomen, bevor es absorbiert wird. Die mathematische Beschreibung von Mehrfachstreuungsprozessen ist deutlich komplexer und baut in der Regel auf makroskopischen Ansätzen auf. Am weitesten verbreitet

in diesem Bereich ist die sog. "Radiation Transport Equation"(RTE) mit der Diffusionsapproximation sowie die numerische Beschreibung mittels Monte-Carlo-Simulationen (siehe Kapitel „Bestimmung optischer Eigenschaften μ_a und μ_s “).

Eine weitere Unterscheidung der Streuungstypen wird anhand der unter den Atomen herrschenden Ordnung gemacht. Es gibt inkohärent und kohärent angeordnete Atome. Bei den kohärent angeordneten Atomen ist neben der Feldamplitude der Strahlung auch die Phasenbeziehungen relevant. Streuung in kohärenten Strukturen wird makroskopisch z.B. als Brechung oder gerichtete Reflexion empfunden [60]. In inkohärent angeordneten Strukturen wird die Phase des Lichtfeldes selten betrachtet. Hier empfiehlt sich der stochastische Ansatz.

Zusätzlich unterscheidet man die Streuungstypen anhand der Energiebilanz. Dabei gibt es elastische und inelastische Streuung. Bei der elastischen Streuung hat das eingestrahelte Feld dieselbe Energie, wie das gestreute Feld. Darunter fallen die Mie- und Rayleigh-Streuung. Im Fall der inelastischen Streuung erfolgt ein dauerhafter Energieaustausch zwischen einem Photon und einem atomaren System. Ein wichtiges Beispiel für inelastische Streuung ist Raman-Streuung.

Im Folgenden werden die wichtigsten Streutypen etwas genauer erläutert.

6.1 Mie-Streuung

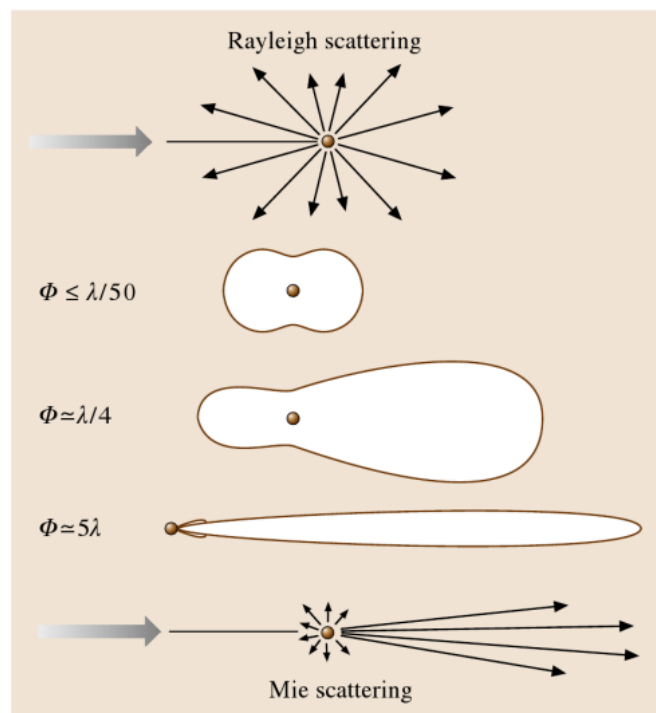


Abbildung 6.2.: Mie- und Rayleigh-Streuung an einem Partikel (Φ ist der Partikeldurchmesser) [61]

Als Mie-Streuung wird die elastische Streuung von Licht an homogenen, kugelförmigen Teilchen bezeichnet. Die Größe der Teilchen, für welche die Mie-Theorie anwendbar ist, liegt in

der Größenordnung der Wellenlänge des eingestrahnten Feldes. Für Teilchen, deren Größe wesentlich kleiner als die Wellenlänge des eingestrahnten Feldes ist, wird die Rayleigh-Theorie angewandt (Abb. 6.2). Für größere Teilchen kann die Streuung mit Hilfe der geometrischen Optik modelliert werden. Die Mie-Theorie basiert auf einigen Annahmen. Die wichtigste Annahme stellt die Voraussetzung von ebenen elektromagnetischen Wellen dar. Die Mie-Theorie ist eine genaue Lösung der Maxwell-Gleichungen und basiert auf einer Entwicklung der Gleichungen des eingestrahnten, des internen und des gestreuten Feldes in sphärisch-harmonische Funktionen. Die Entwicklungskoeffizienten werden so gewählt, dass die Tangentialkomponenten des elektrischen und des magnetischen Feldes auf der Kugeloberfläche stetig sind [60], [62]. Dabei beschreibt die Mie-Theorie sowohl die Intensität als auch die Polarisation der Strahlung. Die wichtigste Erkenntnis der Mie-Theorie ist die Tatsache, dass die an einer homogenen Kugel gestreute Strahlung nicht isotrop ist (Abb. 6.3). Dieses Phänomen wird durch die folgende Gleichung beschrieben [62], [63]:

$$I_{\Theta S} = I_0 \frac{\lambda^2}{8\pi^2 R^2} (i_1 + i_2) \quad (6.1)$$

$I_{\Theta S}$ ist die Intensität der in einen Winkel Θ gestreuten Strahlung; I_0 ist die Intensität des eingestrahnten Feldes; R ist der Abstand zum Zentrum der Kugel; i_1 und i_2 werden als Mie Intensitätsparameter bezeichnet und sind winkelabhängige Funktionen, die zusätzlich von den Brechungsindizes und dem Größenverhältnis zwischen der Kugel und der Wellenlänge abhängen. Da die Berechnung von Mie Intensitätsparametern die Auswertung einer unendlichen Summe von Legendre-Polynomen erfordert, werden die Mie Intensitätsparameter meistens in tabellarischer Form aufgelistet oder unmittelbar während einer numerischen Auswertung ausgerechnet. Die mathematische Struktur der Ausdrücke für i_1 und i_2 ist in [64] ausführlich beschrieben.

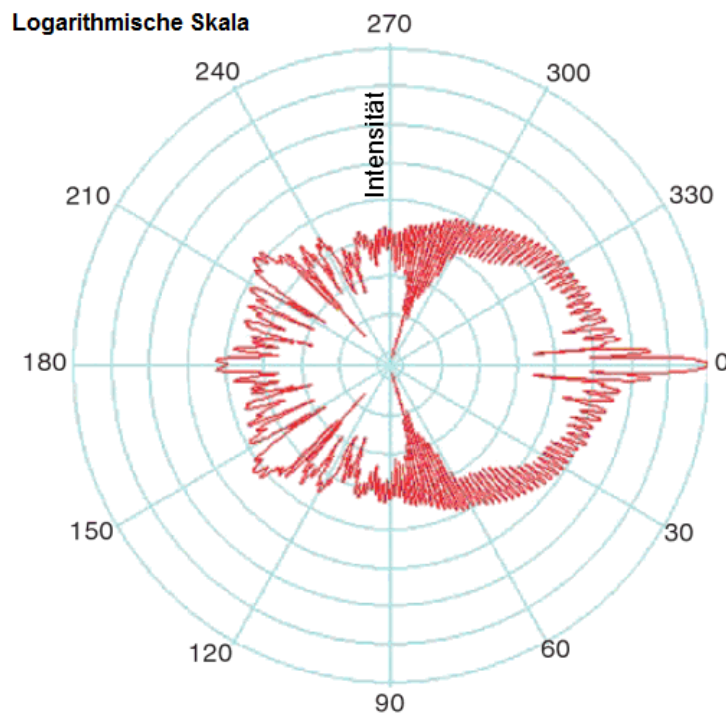


Abbildung 6.3.: Mie-Streuung an einem Wassertropfen ($d = 10\mu m$, $\lambda = 650nm$) [65]

Für die Mie-Theorie existieren einige Approximationen. Eine von diesen Approximationen beschäftigt sich mit dem Streuquerschnitt und wurde in [66] vorgestellt. Dabei wird der sog. Streueffizienzfaktor Q durch den folgenden Ausdruck beschrieben [67]

$$Q = 2 - \left(\frac{4}{\rho}\right)\sin(\rho) + \left(\frac{4}{\rho^2}\right)(1 - \cos(\rho)) \quad (6.2)$$

$$\text{mit } \rho = 2\pi d(n - 1)/\lambda \quad (6.3)$$

mit dem Durchmesser der Kugel d , dem Quotienten aus den Brechungsindizes der Kugel und der Umgebung n und der Wellenlänge λ . Bei der Auswertung der Gleichung 6.2 ergibt sich die kugelgrößenabhängige Streuintensität (Abb. 6.4). Dabei hat die Streuintensität mehrere Maxima. Das Hauptmaximum entsteht dort, wo die Wellenlänge ungefähr gleich dem Kugeldurchmesser ist. Weitere Maxima folgen in Richtung kleinerer Wellenlängen bzw. größerer Wellenzahlen.

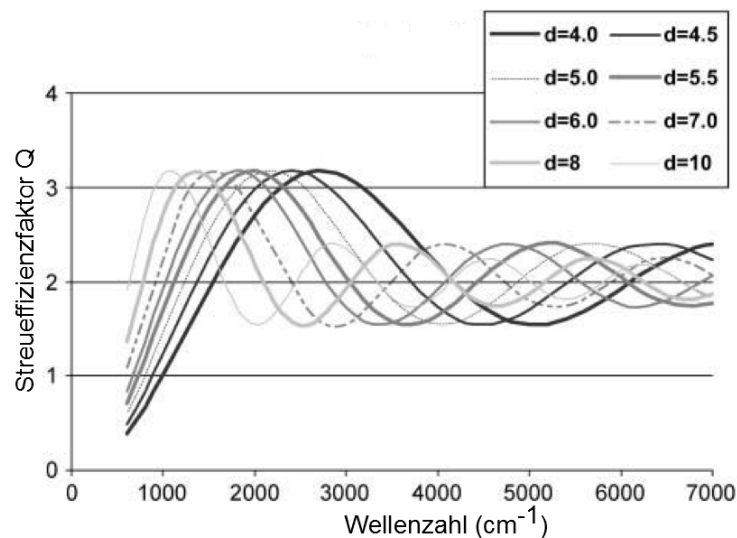


Abbildung 6.4.: Streueffizienzfaktor Q für verschiedene Kugelgrößen d (gemessen in μm ; Brechungsindex $n_s = 1.33$) (teilweise übernommen aus [67])

6.2 Rayleigh-Streuung

Für Teilchen, deren Größe viel kleiner als die Wellenlänge ist, wird die Lichtstreuung meistens mit der Rayleigh-Theorie beschrieben. Die Rayleigh-Streuung ist elastisch und ist ein Grenzfall der Mie-Streuung. Die Winkelverteilung ist im Fall der Rayleigh-Streuung fast kugelsymmetrisch (Abb. 6.2). Die Voraussetzung für Rayleigh-Streuung ist ein kugelförmiges, isotropes Teilchen mit einer höheren optischen Dichte, als die Umgebung [68]. Die Rayleigh-Theorie basiert auf der Annahme, dass die Materie aus Elementardipolen besteht (Oszillatormodell), welche bei der Bestrahlung mit elektromagnetischer Strahlung selbst zur Quelle werden. Die winkel- und wellenlängenabhängige Streuintensität nach Rayleigh ist gegeben durch [64]:

$$I(\lambda, \alpha) = \frac{8\pi^4 d^6}{R^2 \lambda^4} \left(\frac{n_s^2 - 1}{n_s^2 + 2} \right)^2 \sin^2(\alpha) \quad (6.4)$$

Dabei ist I_0 die Intensität des eingestrahnten, unpolarisierten Feldes. d ist der Teilchendurchmesser und n_s ist der Brechungsindex des Teilchenmaterials. R ist der Abstand vom Teilchenzentrum. Kürzere Wellenlängen werden stärker gestreut, als längere Wellenlängen ($1/\lambda^4$ Abhängigkeit).

6.3 Raman-Streuung

Die Raman-Streuung stellt eine Möglichkeit der inelastischen Streuung von einem Photon an einem optischen Phonon dar. Dabei trifft ein Photon auf ein Atom oder ein Molekül und verändert dauerhaft den energetischen Zustand des Systems. Man unterscheidet zwischen zwei Arten der Raman-Streuung (Abb. 6.5).

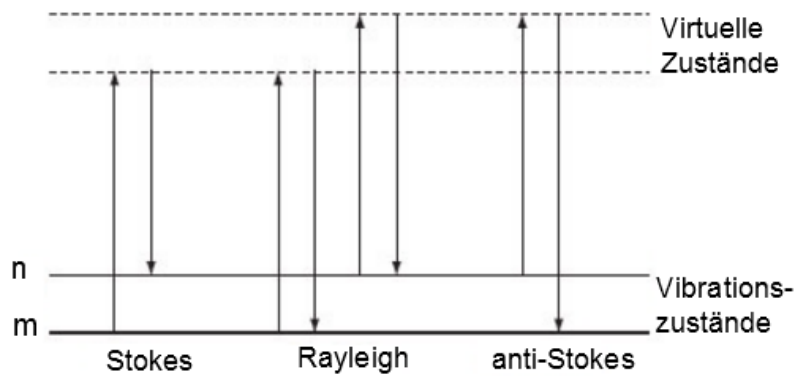


Abbildung 6.5.: Das Energieschema der Stokes- und Anti-Stokes-Streuung [69]

Bei der Stokes-Raman-Streuung erfolgt die Energieübertragung vom Photon auf das Molekül. Das Molekül hat nach der Wechselwirkung mit dem Photon einen höheren energetischen Zustand, als zuvor. Die Stokes-gestreuten Photonen haben eine geringere Energie und sind daher rotverschoben relativ zu den einfallenden Photonen. Bei der Anti-Stokes-Raman-Streuung erfolgt die Energieübertragung vom Molekül auf das Photon. Die Anti-Stokes gestreuten Photonen haben eine höhere Energie und sind blauverschoben. Die typischen Phononenenergien sind relativ gering (in Silizium beispielsweise ca. 0.067 eV [70]). Die Frequenzverschiebung liegt bei einem Raman-Streuprozess normalerweise über 1 cm^{-1} [71]. Die Intensitäten der Stokes- (I_{Stokes}) und Anti-Stokes ($I_{\text{Anti-Stokes}}$) Linien sind nicht gleich und hängen stark von der Temperatur ab (siehe Gleichung 6.5) [72]. Die absolute Intensität der Raman-Streuung ist wegen eines wesentlich kleineren Streuquerschnittes viel geringer als beispielsweise die Intensität der Rayleigh-Streuung.

$$\frac{I_{\text{Anti-Stokes}}}{I_{\text{Stokes}}} = e^{\hbar\omega/k_b T} \quad (6.5)$$

6.4 Brillouin-Streuung

Die Brillouin-Streuung ist eine weitere Möglichkeit einer inelastischen Streuung eines Photons. Bei der Brillouin-Streuung erfolgt der Energieaustausch zwischen einem Photon und einem akustischen Phonon (akustische Dichteschwankung). Dabei beruht dieser Effekt auf den Brechungsindexschwankungen, welche durch die akustischen Dichteschwankungen erzeugt werden. Man unterscheidet zwischen zwei Arten der Brillouin-Streuung. Die spontane Brillouin-Streuung ist ein Prozess zwischen den im Material bereits vorhandenen Dichteschwankungen und einem eingestrahnten Photon. Bei der stimulierten Brillouin-Streuung werden die Phononen erst durch die einfallende Strahlung erzeugt. Die in diesem Prozess maximal erreichbare Frequenzverschiebung beträgt zwischen 10^{-5} cm^{-1} und 1 cm^{-1} [71] und ist damit geringer als bei der Raman-Streuung (Abb. 6.6). Neben der Energieerhaltung spielt bei diesem Prozess auch die Impulserhaltung eine wichtige Rolle. Aus diesem Grund hat die Propagationsrichtung und die Energie der akustischen Welle eine feste Beziehung zu der Propagationsrichtung und der Energie des gestreuten Photons.

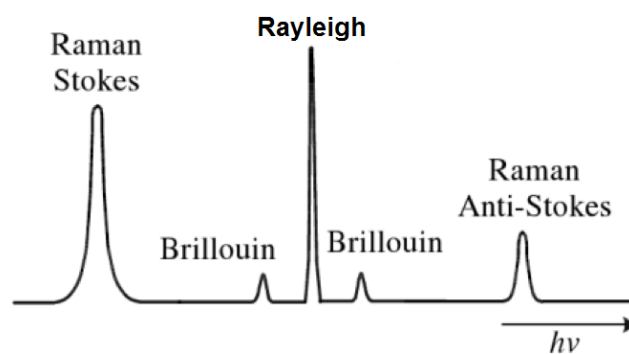


Abbildung 6.6.: Ein Vergleich zwischen den Photonenenergien der Rayleigh-, Raman- und Brillouin-Streuung [70]

Die brillouin-gestreuten Photonen transportieren viel Information über die Probe und werden in vielen Messmethoden ausgewertet. In der Papierproduktion werden beispielsweise Temperatursensoren eingesetzt, welche auf dem Effekt der Brillouin-Streuung basieren [73].

Die aufgeführten Streutypen zeigen die große Vielfalt der Streuprozesse. Allerdings gibt es bei den einzelnen Streutypen große Unterschiede in Bezug auf die Intensität der Wechselwirkung. Die Brillouin und Raman-Streuung haben in der Regel einen deutlich geringeren Streuquerschnitt als die Rayleigh- und die Mie-Streuung. Die Auswirkungen der inelastischen Streuvorgänge auf das Transmissionsspektrum einer Papierprobe können normalerweise vernachlässigt werden. Die Rayleigh- und die Mie-Streuung dagegen dominieren die Wechselwirkung zwischen der Strahlung und der Papierprobe und müssen deswegen möglichst gut erfasst werden.

Im nächsten Kapitel werden die ersten Messungen präsentiert. Dabei handelt es sich um Gewichtsmessungen von Papierproben während der Trocknung. Die Gewichtsmessungen geben die ersten Einblicke in die Trocknungsprozesse.

7 Gewichtsmessungen während der Trocknung

Mit Hilfe von optischen Messmethoden lassen sich sehr genaue Aussagen über den Zustand einer Probe treffen. Um zu verstehen, welche Prozesse aus dem Parameterraum über die optischen Methoden abgebildet werden, müssen Komplementärmessungen durchgeführt werden. Die Komplementärmessungen sollen eine von den optischen Eigenschaften möglichst unabhängige Größe ermitteln. Gewichtsmessungen eignen sich gut für eine derartige Aufgabe. Das Gewicht einer Probe bildet direkt das Ergebnis sämtlicher Trocknungsvorgänge ab und lässt sich präzise und mit einer hohen Zeitauflösung ermitteln. Nachteilig an den Gewichtsmessungen ist die fehlende lokale Auflösung.

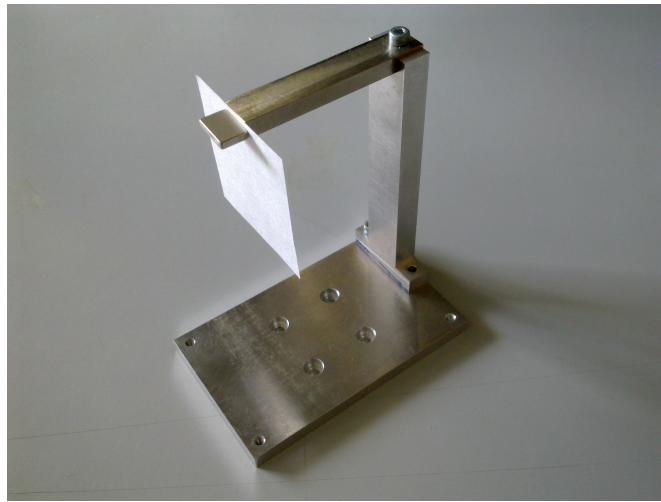


Abbildung 7.1.: Probenhalter für Gewichtsmessungen einer trocknenden Probe

In diesem Kapitel werden Gewichtsmessungen einiger Proben während der Trocknung vorgestellt. Der Versuchsaufbau besteht aus einer Präzisionswaage (Kern PBJ 620-3M) und einem über die serielle Schnittstelle verbundenen Computer. Die Auflösung der Waage beträgt 0.001 g. Um die Messungen mit den spektralen Untersuchungen kompatibel zu machen, wurde eine zeitliche Auflösung von 7 Sekunden gewählt. Die Probe (Größe: ca. 40 mm x 40 mm) wird auf einen speziellen Probenhalter aufgehängt, sodass die Verdampfung von Wasser von beiden Seiten ungehindert erfolgen kann. Die Aufbereitung der Probe erfolgt in zwei Schritten. Zuerst wird die Probe komplett in einen Wasserbehälter eingetaucht. Nachdem die Probe sich mit Wasser vollgesogen hat (nach ca. 20 Sekunden), wird diese senkrecht stehend ca. 5 Sekunden mit einem trockenen Tuch in Kontakt gebracht. Dadurch entweicht das Wasser, welches nicht von der Probenstruktur aufgenommen werden konnte und sich sonst in Form eines Tropfens im unteren Bereich der Probe ansammeln würde. Anschließend wird die Probe an den Probenhalter angehängt (Abb. 7.1) und auf die Waage gestellt.

Die Probenmenge setzt sich aus Laborblättern zusammen, welche nach dem Rapid-Köthen Verfahren (DIN EN ISO 5269-2) hergestellt wurden. Die Laborblätter haben ein Flächengewicht von 25 g/m², 30 g/m² sowie 45 g/m². Als Rohstoffe für die untersuchten Laborblätter wur-

den ungebleichter und gebleichter Kiefersulfatzellstoff, gebleichter Kieferzellstoff, gebleichter Buchensulfitzellstoff sowie Holzstoff verwendet.

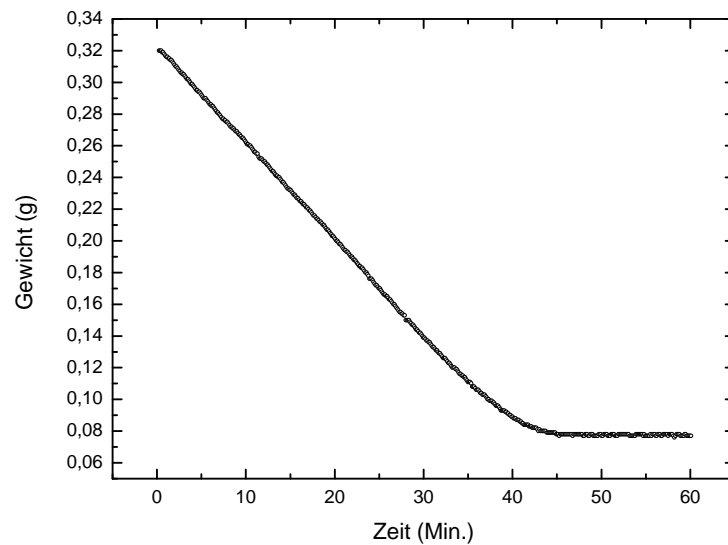


Abbildung 7.2.: Gewichtsverlauf einer Probe aus ungebleichtem Kiefersulfat (Flächengewicht 45 g/m^2) während der Trocknung

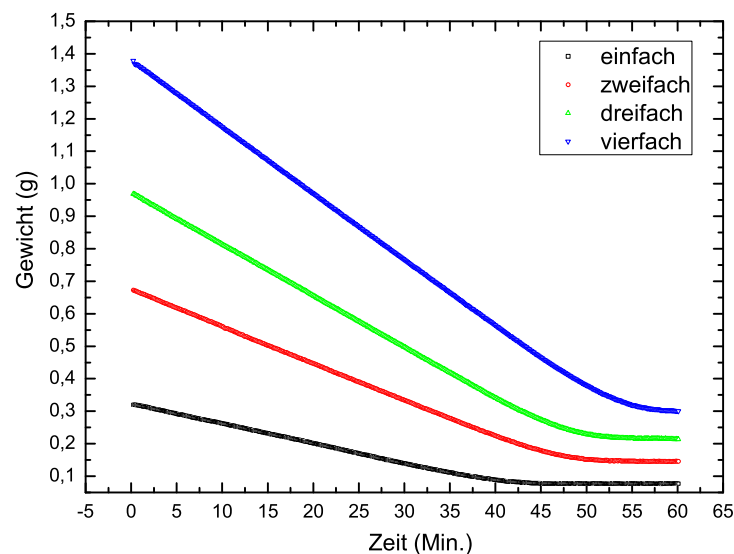


Abbildung 7.3.: Gewichtsverlauf während der Trocknung von vier unterschiedlich großen Proben aus ungebleichtem Kiefersulfat (Flächengewicht 45 g/m^2)

In Abbildung 7.2 ist der Gewichtsverlauf eines trocknenden Papiers aus ungebleichtem Kiefersulfatzellstoff (Flächengewicht 45 g/m^2) dargestellt. Die Trocknung verläuft in zwei Phasen. In den ersten 35 Minuten erfolgt ein linearer Gewichtsverlust. Im zweiten Schritt folgt der Übergang in die Sättigung, welcher ca. 12 Minuten dauert. Der Sättigungswert liegt knapp über dem Gewicht einer trockenen Probe. Der lineare Verlauf deutet darauf hin, dass das Wasser in der ersten Phase die Probe mit einer konstanten Rate verlässt. In dieser Zeit verdunstet hauptsächlich das freie Wasser, welches sich an der Probenoberfläche befindet. Die Verdunstung ähnelt

der der freien Wasseroberfläche. Der Wassertransport an die Probenoberfläche ist in dieser Phase schneller, als die Verdampfungsrate. Die Verdampfungsrate hängt nicht von der Wassermenge in der Probe ab. Der Übergang in die Sättigung ist durch einen verlangsamten Gewichtsverlust gekennzeichnet. In dieser Phase wird der Wassergehalt an der Probenoberfläche geringer und es beginnt der Wassertransport aus den Poren und den Papierfasern. Die Verdampfungsrate wird durch den diffusionsartigen Wassertransport an die Probenoberfläche begrenzt. Außerdem entstehen an der Probenoberfläche trockene Bereiche, welche die Trocknung ebenfalls verlangsamen (siehe Kapitel „Trocknungsprozesse in Papier“). Dieser Prozess mündet in die Sättigungsphase, in der die Probe einen Gleichgewichtszustand mit der Umgebung anstrebt.

In einer weiteren Gewichtsmessung wird überprüft, ob zwischen der Probenoberfläche und dem Trocknungsverhalten der Probe ein Zusammenhang besteht. Es werden vier Proben aus dem gleichen Material (ungebleichter Kiefersulfatzellstoff) und mit dem gleichen Flächengewicht (45 g/m^2) allerdings mit einer variablen Fläche vermessen. Die Fläche der zweiten, dritten und der vierten Probe ist das jeweils zweifache, dreifache und vierfache der Fläche der ersten Probe. Das Ergebnis dieser Messung ist in der Abbildung 7.3 dargestellt. Man erkennt vier Verläufe mit jeweils einem linearen und einem Übergangsabschnitt. Das Anfangsgewicht der vier Proben steht in einem klaren Verhältnis zueinander und ist proportional zu der Probenoberfläche. Die Steigungen der linearen Abschnitte sind ebenfalls proportional zu der Probenoberfläche. Wenn man annimmt, dass von jedem infinitesimalen Oberflächenelement eine konstante Menge von Wasser in einer festen Zeiteinheit verdampft, ist die Gesamtverdampfungsrate proportional zu der Probenfläche. Die Messergebnisse bestätigen diese Annahme. Der Eintritt in die Sättigungsphase geschieht zeitlich versetzt. Die kleinere Probe erreicht den Übergangsabschnitt am schnellsten. Danach folgen die Proben mit zunehmender Fläche. Diese Tatsache widerspricht den Annahmen im Modell. Sollten die Flächenelemente unabhängig von einander trocknen, wäre die Dauer des linearen Abschnitts bei allen vier Proben gleich lang. Aus dieser Beobachtung folgt, dass die Flächenelemente miteinander wechselwirken. Eine der Wechselwirkungsformen ist die Ansammlung von Wasser im unteren Bereich der Probe. Diese entsteht als Folge eines Gleichgewichtes zwischen der Gravitation und den Kapillarkräften. Dabei entsteht ein Gradient zwischen den Oberflächenelementen, die sich bereits in der Sättigung befinden (im oberen Probenbereich) und den Oberflächenelementen, welche noch im linearen Bereich sind (im unteren Probenbereich). Die Sättigungswerte spiegeln das Verhältnis der Probenoberflächen wider.

In einer weiteren Messung werden Gewichtsverläufe von allen Papierproben ermittelt. Das Ergebnis dieser Messung ist in Abbildung 7.4 dargestellt. Die Probe aus gebleichtem Buchensulfit (Flächengewicht 25 g/m^2) ist nicht vermessen worden, da die Probenstruktur nicht ausreichend stabil war, um die Probenaufbereitung zu überstehen. Die linearen Bereiche sämtlicher Proben haben dieselbe Steigung. Das deutet darauf hin, dass alle Proben dieselbe Verdampfungsrate haben. Aus der Sicht der Trocknungsprozesse ist also die Oberflächenbeschaffenheit bei allen Proben gleich. Der Eintritt in die Sättigungsphase findet bei den meisten Proben nicht zur selben Zeit statt. Dies ist die Folge einer unterschiedlichen Wasseraufnahmekapazität der einzelnen Proben. Die Wasseraufnahmekapazität ist unter anderem proportional zur Probengrammatur. So weist die Probe mit dem größten Flächengewicht (ungebleichter Kiefersulfat mit dem Flächengewicht 45 g/m^2) den längsten linearen Bereich und somit die höchste Wasseraufnahmekapazität auf. Die Sättigungswerte entsprechen den Flächengewichten der einzelnen Proben.

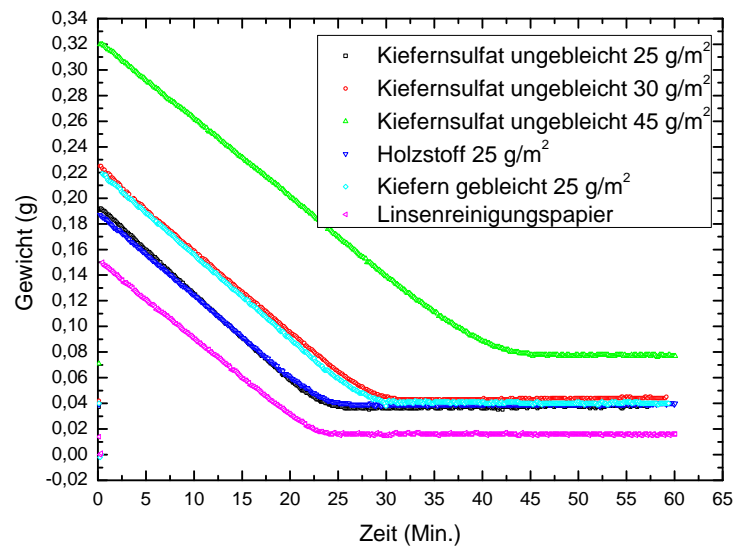


Abbildung 7.4.: Gewichtsverläufe von allen Proben während der Trocknung (das Flächengewicht der Proben ist in g/m^2 angegeben)

Die Gewichtsmessungen erlauben die erste Analyse der überlagerten Trocknungsprozesse. Man erkennt eine klare zeitliche Gliederung ablaufender Vorgänge. Der Unterschied zwischen den einzelnen Proben ist zunächst nur auf der makroskopischen Ebene zu erkennen. Um dieses Bild zu vervollständigen werden im folgenden weitere Messmethoden vorgestellt.

8 Bestimmung der Porengrößenverteilung von Papierproben

Die interne Struktur der Probe spielt während der Trocknung eine wichtige Rolle. Der Transport von Wasser sowie Wasserdampf vom Probeninneren auf die Oberfläche wird maßgeblich durch die Porenstruktur und Porenform beeinflusst. Die Probenstruktur wird stark durch die verwendeten Rohstoffe sowie die Produktionsschritte geprägt. Dabei spielen Parameter, wie Faserlänge, Zermahlungsgrad und Faserstärke eine wichtige Rolle. Eine weit verbreitete nicht-optische Messmethode zur Bestimmung der Porengrößenverteilung von Papierproben ist die Quecksilberporosimetrie.

8.1 Theoretische Grundlagen der Quecksilberporosimetrie

Die Quecksilberporosimetrie ist ein Messverfahren, in dem durch eine schrittweise oder kontinuierliche Drucksteigerung das Quecksilber in die Poren der Probe eingepresst wird. Aus dem eingedrungenem Volumen von Quecksilber bei gegebenem Druck wird die Porengröße ermittelt. Mit dem Messverfahren können Poren zwischen ca. 3.5 nm und 500 μm charakterisiert werden [74]. Oberhalb von 500 μm ist die Messmethode durch das Eigengewicht der Quecksilbersäule begrenzt. Eine 1 cm hohe Quecksilbersäule erzeugt einen Druck von ca. 1333 Pa [74]. Im unteren Porengrößenbereich ist die Methode durch den hohen Druck und die Sicherheitsbestimmungen begrenzt.

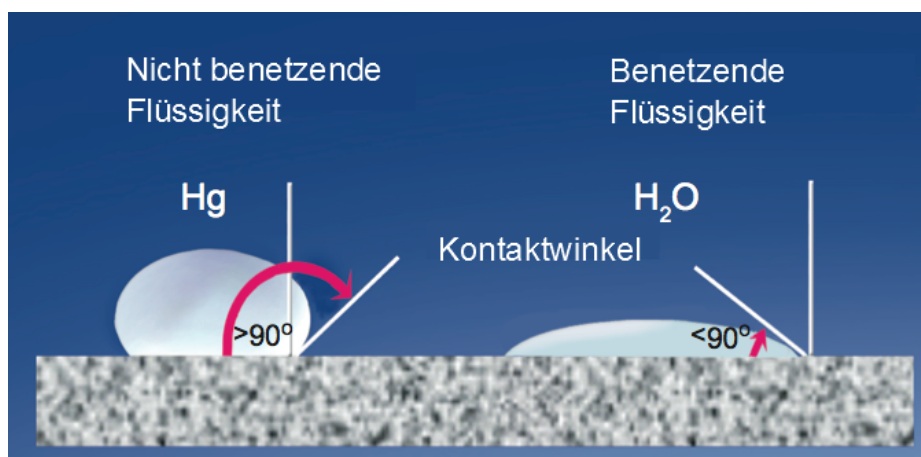


Abbildung 8.1.: Vergleich zwischen einem Quecksilbertropfen und einem Wassertropfen auf einer porösen Probenoberfläche (teilweise übernommen aus [75])

Die Messmethode basiert auf dem Effekt der Benetzung. Wird ein Flüssigkeitstropfen auf eine Probenoberfläche gebracht, kann er sich auf der Probenoberfläche unterschiedlich stark ausbreiten. Die entscheidende Größe bei der Beschreibung von Benetzung ist der Kontaktwinkel zwischen der Tangente an der Tropfenoberfläche nahe dem Kontaktpunkt und der Probenoberfläche (Abb. 8.1). Im Fall von Wasser ist der Kontaktwinkel auf den meisten Oberflächen kleiner, als 90 Grad. Aus diesem Grund bezeichnet man Wasser auf den meisten (unbehandelten) Oberflächen

als benetzend. Quecksilber hat dagegen auf den meisten Oberflächen einen großen Kontaktwinkel (> 90 Grad) und gehört somit zu der Kategorie der nicht benetzenden Flüssigkeiten. Die Benetzung hängt u.a. stark von der Oberflächenspannung ab.

Bringt man ein Quecksilbertropfen auf eine offene Pore, bildet sich nach einem teilweisen Eindringen ein Kräftegleichgewicht (Abb. 8.2). Dabei verhindert die Oberflächenspannung des Tropfens eine weitere Eindringung in die Pore. Übt man einen zusätzlichen Druck auf den Tropfen, dann erhöht sich die Eindringtiefe in die Pore. Je kleiner die Porenöffnung ist, desto größerer Druck muss aufgebracht werden, um das Eindringen des Tropfens in die Pore zu ermöglichen. Dies ist das Prinzip der Quecksilberporosimetrie.

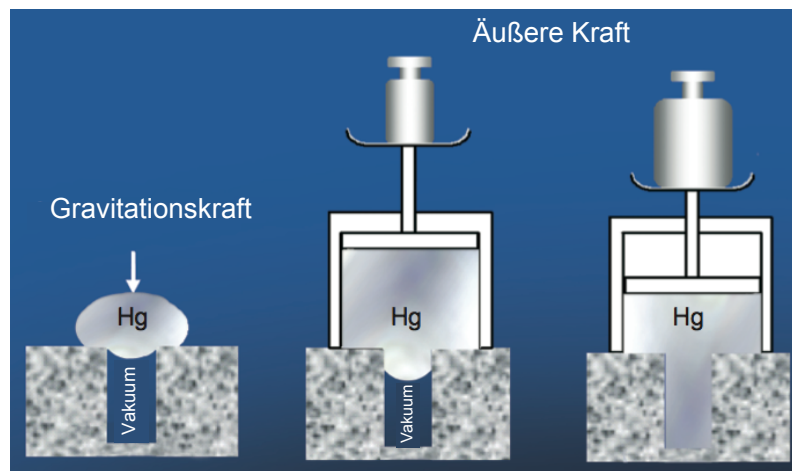


Abbildung 8.2.: Das Prinzip der Quecksilberporosimetrie (teilweise übernommen aus [75])

Mathematisch wird das Verhältnis zwischen dem Quecksilberdruck und der damit erreichbaren Porengröße durch die Washburn-Gleichung beschrieben (Gleichung 8.1). Dabei ist P der Quecksilberdruck und γ die Oberflächenspannung von Quecksilber. Normalerweise wird für γ der Wert 0.485 N/m (bei 25 Grad Celsius) angenommen. Der Winkel β ist der Kontaktwinkel. Meistens wird hierfür ein Literaturwert zwischen 130 und 140 Grad angenommen [74]. r_{pore} ist die Porengröße.

$$P = \frac{-2\gamma \cos \beta}{r_{pore}} \quad (8.1)$$

Setzt man die aufgeführten Werte in die Washburn-Gleichung ein, so ergibt sich nach einer Umformung der Ausdruck:

$$r_{pore} = \frac{0.624}{P} \text{ } (\mu\text{m}) \quad (8.2)$$

mit $\beta = 130$ Grad und P in MPa. Während der Messung wird der Druck schrittweise erhöht und das eingedrungene Quecksilbervolumen gemessen. Durch die Messung wird zunächst das kumulative Porenvolumen ermittelt. Um die differentielle Porengrößenverteilung zu berechnen,

wird die kumulative Verteilung abgeleitet.

Die wichtigste Annahme während der Herleitung der Washburn-Gleichung wird über die Porenform getroffen. Es werden nur zylindrische Poren vorausgesetzt. In der Realität sind die Poren meistens weit von der zylindrischen Form entfernt. Aus diesem Grund eignet sich die Messmethode eher als qualitatives Vergleichswerkzeug bei ähnlich strukturierten Proben [74], bei denen die fehlerhafte Formannahme zu einem gleichmäßigen Versatz führt. Für quantitative Messungen bedarf das Washburn-Modell einer Weiterentwicklung.

Während der Messung werden zwei Größen permanent aufgenommen. Die erste Größe ist der Druck der Quecksilbersäule auf die Probe. Die Werte erstrecken sich über mehrere Größenordnungen (von ca. 3000 Pa bis ca. 414 MPa [74]). Aus diesem Grund wird im Messsystem meistens für jeden Bereich ein eigenständiger Drucksensor eingesetzt. Die Umschaltung der Drucksensoren während der Messung ist aufwändig und kann künstliche Sprünge in der Porengrößenverteilung erzeugen. Diese Unstetigkeiten sind Artefakte und beziehen sich nicht auf die Probenbeschaffenheit. Die zweite wichtige Messgröße ist das Porenvolumen. Dieses wird über die Veränderung der Quecksilbersäulenhöhe detektiert. Dabei wird meistens die elektrische Kapazität zwischen dem Metallmantel der Kapillare und der Quecksilbersäule selbst ausgelesen [74]. Je höher die Kapazität ist, desto höher ist die Quecksilbersäule.



Abbildung 8.3.: Der Aufbau eines Penetrometers für Quecksilberporosimetrie

Bei der Messung der Porengrößenverteilung treten einige Nebeneffekte auf. Manche haben eine geringe Auswirkung auf das Messergebnis. Die anderen beeinflussen das Messergebnis dagegen stark. Der erste Effekt ist die Veränderung der Quecksilbertemperatur mit steigendem oder fallendem Druck. Die Temperaturänderung kann bei schnellem Druckanstieg bis zu 10-15 Grad betragen [74]. Die Temperaturänderung hat einen Einfluss auf die Oberflächenspannung und somit auch auf die Porengrößenverteilung. Bei schrittweiser Druckerhöhung spielen die Temperaturveränderungen eine kleinere Rolle. Ein weiterer wichtiger Effekt ist die Kompressibilität der Probe. Unter Einwirkung des Quecksilbers verändert sich bei weichen Proben die

Probenstruktur erheblich. Dadurch wird der anfängliche Abfall der Quecksilbersäule fälschlicherweise als Poreninformation interpretiert.

Neben den vielen Vorteilen hat die Quecksilberporosimetrie auch einige Nachteile. Zum einen liefert die Methode nicht die wahre Porengrößenverteilung, sondern die Verteilung der Öffnungsgrößen der Poren (Abb. 8.4). Die eigentliche Porengröße ist in der Regel größer als die Eintrittsöffnung [74]. So kann es passieren, dass zwei deutlich unterschiedliche Poren eine ähnliche Eintrittsöffnung haben und somit zu der selben Größenkategorie gezählt werden. Komplexere Topologien, wie z.B. verbundene oder durchgehende Poren, werden ebenfalls nicht detektiert. Ein weiterer Nachteil ist die relativ lange Messzeit. Diese ist durch den langsamen Druckaufbau und die Wartezeiten für den Gleichgewichtszustand bedingt. Mit dem verwendeten Gerät (Micrometrics Autopore IV 9500) dauerte die Vermessung einer Probe ca. 4-5 Stunden. Durch die teilweise gleichzeitige Benutzung mehrerer Ports kann man die Zeit auf ca. 3 Stunden verkürzen. Im Betriebsmodus des kontinuierlichen Druckaufbaus kann eine Probe innerhalb von ca. 30 Minuten vermessen werden [74].

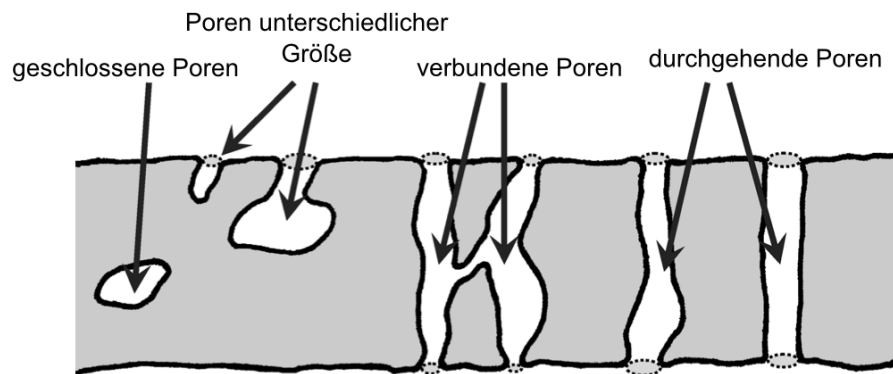


Abbildung 8.4.: Quecksilberporosimetrie erfasst nur die Größe der Eintrittsöffnung der Pore [74]

Eine weitere Einschränkung ist die Kontaminierung der Probe während der Messung. Aus diesem Grund ist eine weitere Vermessung der selben Probe mit einer anderen Messmethode wegen der Reinigung sehr aufwändig. Die Quecksilberporosimetrie erfordert einen direkten Kontakt zwischen der Probe und dem Quecksilber. Wegen den hohen Drücken wird die Probe meistens in einen Penetrometer (Abb. 8.3) eingespannt. Während der Messung ist es somit nicht möglich, weitere, z.B. optische Messmethoden parallel an der selben Probe anzuwenden. Auch die Trocknungsprozesse können nur bedingt untersucht werden, da die Probe unter starkem Einfluss der Umgebung steht und die Trocknungsdynamik somit stark verfälscht wird. Schließlich ist die aufwändige Entsorgung der Quecksilberreste sowie der kontaminierten Proben ein weiterer Nachteil dieser Messmethode.

8.2 Messergebnisse und Diskussion

Die Bestimmung der Porengrößenverteilung mittels Quecksilberporosimetrie wurde mit dem Messgerät von Micrometrics (Modellbezeichnung: Autopore IV 9500) durchgeführt (Abb. 8.5).

Die Probenaufbereitung erfolgte in mehreren Schritten. Zuerst wurden die Proben in Streifen mit einer Breite von 2 cm und einer variablen Länge zugeschnitten.

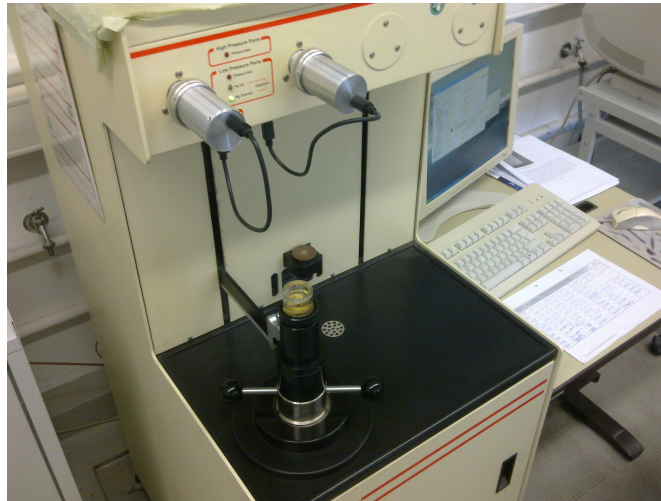


Abbildung 8.5.: Der verwendete Porosimeter der Firma Micrometrics (Modell: AutoPore IV 9500)

Die Streifen wurden dabei aus der Mitte der Probe entnommen, da in diesem Bereich die Probeneigenschaften homogen sind. Anschließend wurden die Proben mit einer Präzisionswaage gewogen. Für eine aussagekräftige Messung sollte das Probengewicht einen Mindestwert von ca. 0.10 g erreichen. Nach dem Wiegen wurde der Probenstreifen eingerollt und in das Penetrometer eingeführt. Dort wurde der Streifen aufgewickelt, sodass die Probe einen engen Kontakt zur Innenwand des Penetrometers hat. Anschließend wurde das Penetrometer mit Fett eingeschmiert und verschlossen. Für die Kalibrierung der Drucksensoren wurde das Penetrometer mit der Probe gewogen und in die Niederdruckhalterung eingeschraubt. Das Gerät verfügt über zwei Niederdruckports und einen Hochdruckport. Die Niederdruckports können gleichzeitig verwendet werden. Anschließend wurden in der Messsoftware die entsprechenden Parameter eingestellt. Neben der Seriennummer des Penetrometers zur Ermittlung des Volumens wurde die Oberflächenspannung von Quecksilber (0.485 N/m), die Dichte von Quecksilber (13,5335 g/mL) sowie der Kontaktwinkel (130 Grad) eingestellt. Der Druckbereich liegt zwischen 0.0015 MPa und ca. 206 MPa. Nach jeder Druckerhöhung wurde eine Wartezeit von 30 Sekunden eingestellt, um den Gleichgewichtszustand zu erreichen.

Die Messergebnisse sind auf der Abbildung 8.6 dargestellt. Die Porengrößenverteilung einer Probe aus Holzstoff (Flächengewicht 25 g/m^2) weist ein glockenförmiges Maximum bei ca. $40 \mu\text{m}$ auf. Der Verlauf der Porengrößenverteilung ist asymmetrisch mit einem steilen Anstieg sowie einem verlängerten Abfall. Die Varianz der Messergebnisse nimmt mit steigendem Porendurchmesser zu. So lässt sich bis zu einer Porengröße von ca. $50 \mu\text{m}$ ein eindeutiger Verlauf erkennen. Oberhalb von $50 \mu\text{m}$ nimmt die Anzahl der un stetigen Sprünge stark zu. Eine mögliche Ursache für manche Unstetigkeiten ist die Verwendung mehrere Drucksensoren für unterschiedliche Druckbereiche. Die Größe der in der Probe vorhandenen Poren erstreckt sich von ca. $0 \mu\text{m}$ bis ca. $150 \mu\text{m}$. Im Bereich der sehr kleinen Poren ($\ll 1 \mu\text{m}$) ist die Messung aufgrund hierfür notwendiger hoher Drücke nicht möglich.

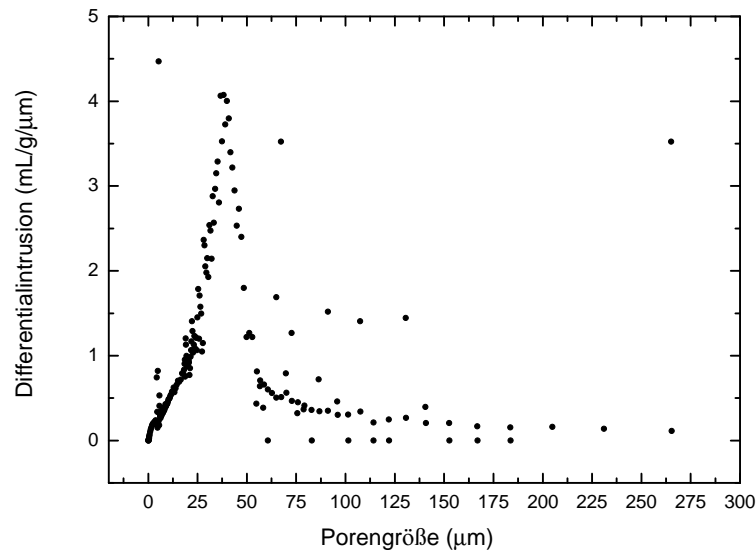


Abbildung 8.6.: Aufgetragen ist das differentielle Eindringvolumen von Quecksilber in Abhängigkeit von der Porengröße einer Probe aus Holzstoff (Flächengewicht 25 g/m^2)

Eine weitere Grafik (Abb. 8.7) zeigt die Porengrößenverteilungen von weiteren Proben. Wegen geringer Aussagekraft des Bereichs oberhalb von $70 \mu\text{m}$ wurde nur der Größenbereich zwischen $0 \mu\text{m}$ und $70 \mu\text{m}$ geplottet.

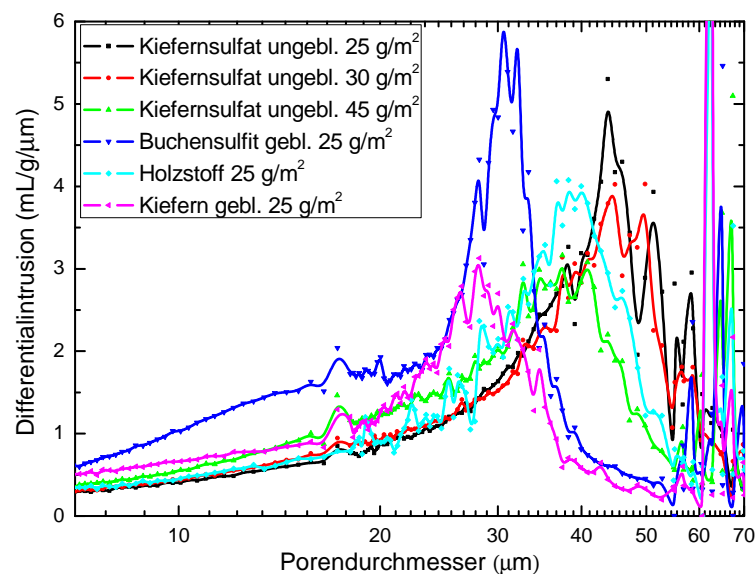


Abbildung 8.7.: Porengrößenverteilungen von unterschiedlichen Papierproben (logarithmische Skala)

Das auffälligste Unterscheidungsmerkmal ist die unterschiedliche Position der Verteilungsmaxima. Die kleinste durchschnittliche Porengröße (ca. $28 \mu\text{m}$) kommt in einer Probe aus gebleichtem Kiefernzellstoff (Flächengewicht 25 g/m^2) vor. Danach folgt die Probe aus gebleichtem Buchensulfitzellstoff (Flächengewicht 25 g/m^2) mit $30 \mu\text{m}$. Sowohl die Probe aus Holzstoff (Flächengewicht 25 g/m^2) als auch die Probe aus ungebleichtem Kiefernulfatzellstoff (Flächengewicht 45 g/m^2) weisen eine mittlere Porengröße von ca. $40 \mu\text{m}$. Die zwei

Proben aus ungebleichtem Kiefernulfatzellstoff (Flächengewicht 25 g/m^2 und 30 g/m^2) haben eine mittlere Porengröße von ca. $45 \text{ }\mu\text{m}$. Eine weitere Besonderheit der Messergebnisse sind die Verläufe der Porengrößenverteilung im flachen, vorderen Bereich ($10 \text{ }\mu\text{m}$ bis $30 \text{ }\mu\text{m}$). Wichtig für die spätere Auswertung und den Vergleich mit den optischen Messdaten sind die Amplitudenreihenfolgen der einzelnen Kurven.

Die Verteilung der Porengrößen zeigt große Unterschiede zwischen den einzelnen Proben. Sowohl die Menge als auch die mittlere Größe variieren stark. Da die Poren den entscheidenden Beitrag zur Lichtstreuung in der Probe liefern, werden starke Unterschiede im Streuvermögen einzelner Proben erwartet. In den nächsten Kapiteln werden daher die Probeneigenschaften mit Hilfe von optischen Messmethoden analysiert.

9 Transmissionsmessungen im MIR

Der mittelinfrarote Spektralbereich ist von großer Bedeutung für Untersuchungen von Papier. In diesem Bereich befinden sich die fundamentalen Schwingungs- und Rotationsfrequenzen der meisten chemischen Komponenten von Papier. Die Wellenlänge liegt in der Größenordnung von typischen Papierstrukturen (ca. $5\text{--}20\ \mu\text{m}$). Damit lassen sich nicht nur Absorptionsvorgänge untersuchen, sondern auch die Streuprozesse von Licht an der Papierstruktur gut analysieren. In diesem Kapitel werden Messungen der direkten Transmission im mittelinfraroten Spektralbereich vorgestellt. Diese Messungen geben einen groben Überblick über die in Papier stattfindenden Trocknungsprozesse aus der optischen Perspektive.

9.1 Experimenteller Aufbau

Die Messungen der direkten Transmission werden in einem FTIR-Spektrometer (Bruker Vertex 80v) durchgeführt. Der Aufbau des Spektrometers ist in der Abbildung 9.1 dargestellt.

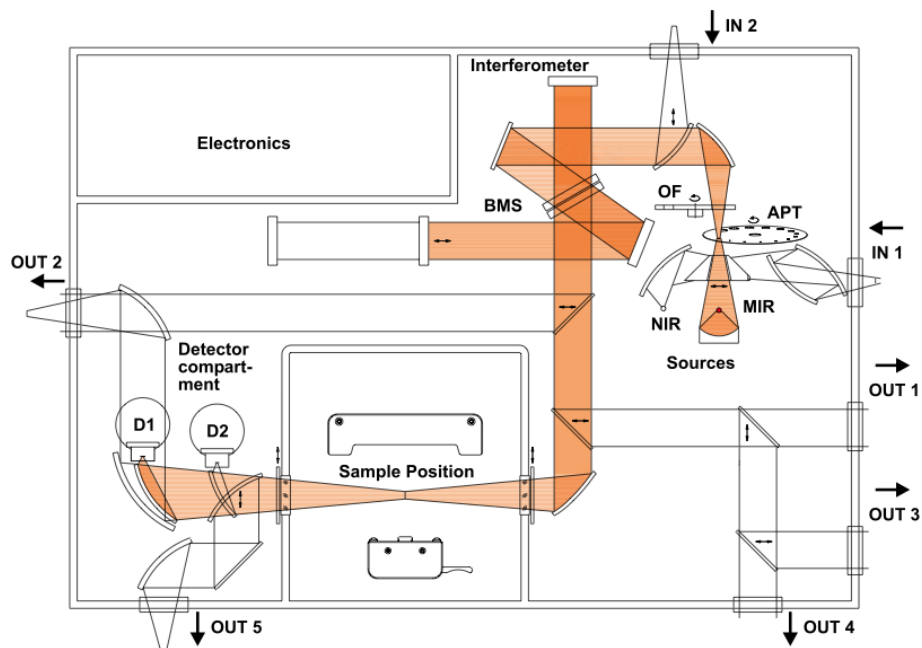


Abbildung 9.1.: Strahlgang des verwendeten Spektrometers (Bruker Vertex 80v) [13]

Der Spektralbereich des Spektrometers liegt im Nah- und Mittelinfraroten. Definiert wird der Spektralbereich durch die verwendete Strahlquelle, den verwendeten Strahlteiler sowie durch den Detektor. Als Strahlquelle dient ein Global. Dieser emittiert thermische Strahlung im Bereich zwischen ca. $40\ \text{cm}^{-1}$ und $10000\ \text{cm}^{-1}$ (Abb. A.2). Die maximale optische Leistung erreicht der Global bei $2.5\ \mu\text{m}$, was einer Temperatur von ca. 1160 Kelvin entspricht. Für Messungen im Mittelinfraroten wurde ein Strahlteiler aus Kalium-Bromid (KBr) verwendet. Dieser weist eine geringe Absorption im gesamten mittelinfraroten Spektralbereich auf (Abb. A.3).

Zur Detektion der mittelinfraroten Strahlung stehen zwei Detektoren zur Verfügung. Der DLaTGS-Detektor (DLaTGS ist eine Abkürzung für deuteriertes L-Alanin dotiertes Triglycinsulfat) funktioniert nach dem pyroelektrischen Prinzip (Modell D301). Die Photonen treffen auf den DLaTGS-Kristall und bewirken eine Erwärmung. Dadurch verändert sich der Polarisationszustand des Kristalls. Dies führt zur Ladungserzeugung an den am Kristall angebrachten Elektroden. Diese Veränderung wird detektiert und nachverstärkt. Der Empfindlichkeitsverlauf vom DLaTGS-Detektor ist in der Abbildung A.1 dargestellt. Der Quecksilber-Cadmium-Tellurid-Detektor (MCT-Detektor) ist die zweite Möglichkeit die mittelinfrarote Strahlung zu detektieren und basiert auf Quecksilber-Cadmium-Tellurid Material (HgCdTe). Der Halbleiter CdTe hat eine Bandlücke von ca. 1.5 eV bei Raumtemperatur. Durch die unterschiedlichen Anteile zwischen HgTe und CdTe lässt sich die spektrale Empfindlichkeit des Detektors in einem Bereich zwischen 0 und 1.5 eV einstellen. Damit ermöglicht das Material die Detektion von Strahlung bis zu ca. 12500 cm^{-1} . Wegen dem hohen Rauschpegel des Detektors bei Raumtemperatur muss dieser mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden. Die spektrale sowie die zeitliche Auflösung ist beim MCT-Detektor besser als beim DLaTGS-Detektor.

Die maximale Auflösung des Spektrometers beträgt 0.075 cm^{-1} . Mit einer solch hohen Auflösung lassen sich einzelne Absorptionslinien im Spektrum reiner Substanzen identifizieren. Papier enthält mehrere Substanzen mit einer komplexen Struktur von Absorptionsbändern. Wegen der Überlagerung der Absorptionsbänder in Papier ist die Verwendung der maximalen Auflösung nicht sinnvoll. Zum einen wird dadurch die Messzeit unnötig erhöht. Zum anderen wächst die Dateigröße stark an, was die spätere numerische Auswertung zusätzlich verlangsamt. Aus diesem Grund wurden die Spektren mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} aufgenommen.

Die Aufnahmedauer spielt bei den Trocknungsmessungen eine wichtige Rolle. Zum einen sollen zur Rauschunterdrückung möglichst viele Spektren aufgenommen werden. Durch die anschließende Mittelung wird ein besseres Signal-zu-Rausch Verhältnis erreicht. Zum anderen verändert sich der Zustand einer trocknenden Probe während der Messung. Somit wird nicht nur das Rauschen herausgemittelt, sondern auch die spektralen Veränderungen aufgrund der Trocknungsvorgänge. Um einen guten Kompromiss zu erzielen, soll die Messzeit einzelner Spektren möglichst kurz gehalten werden. Die spektrale Auflösung soll dabei die Grenze von ca. 4 cm^{-1} nicht überschreiten. Die Spiegelverfahrgeschwindigkeit im Interferometer hat einen großen Einfluss auf die Aufnahmedauer der Spektren. Die Geschwindigkeit lässt sich im Bereich zwischen 1.6 kHz und 40 kHz einstellen. Bei der Verwendung des MCT-Detektors wurde der Interferometerspiegel mit einer Geschwindigkeit von 20 kHz bewegt. Beim DLaTGS-Detektor lag die Geschwindigkeit bei 1.6 kHz. Eine so niedrige Geschwindigkeit ist durch die langsame Zeitkonstante des Detektors bedingt.

Die Probenaufbereitung erfolgte in zwei Schritten. Zuerst wurde die Probe zugeschnitten (Probengröße: ca. 40 mm x 40 mm) und in einen Probenhalter eingespannt. Danach wurde eine definierte Menge destilliertes Wassers auf die Probe aufgetragen. Die Verwendung von Messpipetten hat sich bei solch geringen Wassermengen als unpraktisch erwiesen. Aus diesem Grund wurde die aufgetragene Wassermenge so abgeschätzt, dass der nasse Bereich auf der Probe nicht die Öffnungsgröße des Probenhalters (Durchmesser: 35 mm) übersteigt. Auf diese Weise lies sich der Messbereich der Probe am besten ausnutzen. Die Reproduzierbarkeit dieser Aufbereitungsmethode war ebenfalls am besten.

9.2 Messergebnisse und Diskussion

In der direkten Transmissionsanordnung wurde der Trocknungsverlauf von allen Proben untersucht. Es wurde über 50 Einzelspektren gemittelt. Zuerst wurde ein Spektrum einer trockenen Probe aufgenommen. Danach wurde eine definierte Menge Wasser auf die Probe aufgetragen und die Probe in die Probenkammer eingesetzt. Die Aufnahme der Trocknungsspektren dauerte 120 Minuten mit einer zeitlichen Auflösung von 7 Sekunden.

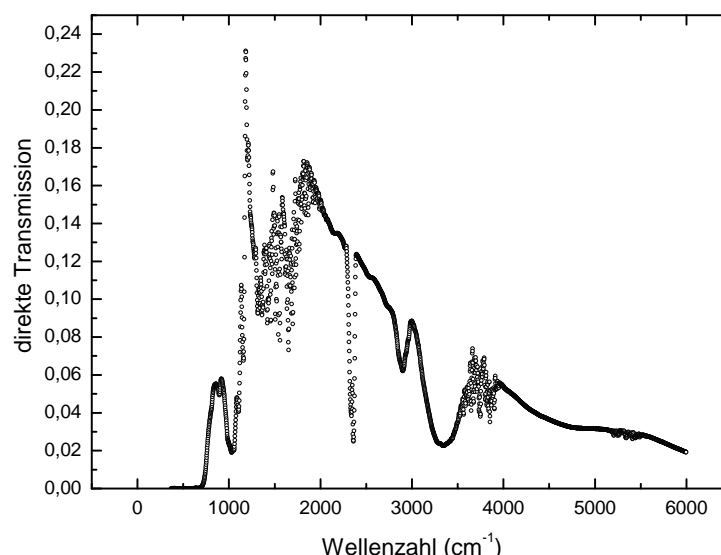


Abbildung 9.2.: Direkte Transmission einer trockenen Probe aus Holzstoff (Flächengewicht 25 g/m^2)

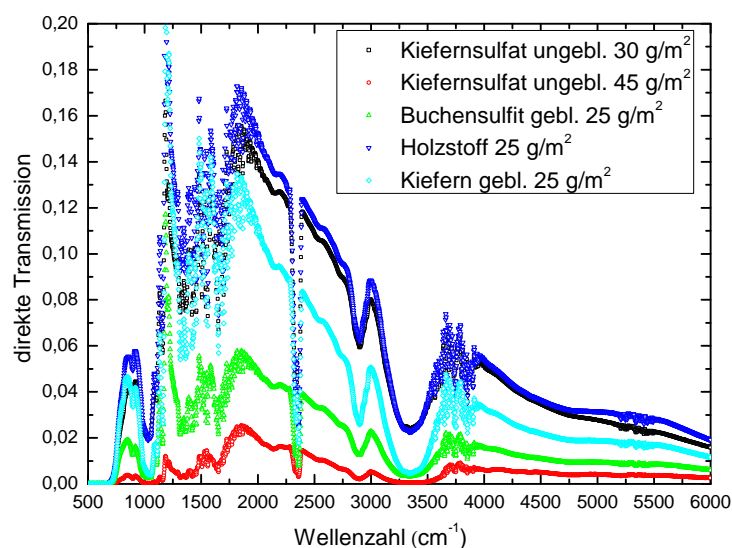


Abbildung 9.3.: Direkte Transmission von allen Proben

Das Spektrum einer trockenen Probe aus Holzstoff (Flächengewicht 25 g/m^2) ist in der Abbildung 9.2 dargestellt. Der Messbereich liegt zwischen 400 cm^{-1} und 6000 cm^{-1} . Die direkte Transmission erreicht Werte zwischen 0 und ca. 18 Prozent. Man erkennt ein starkes Absorp-

tionsmaximum der $O - H$ Bindung bei ca. 3300 cm^{-1} , welches hauptsächlich durch Wasser erzeugt wird. Bei ca. 2900 cm^{-1} erkennt man ein weiteres Absorptionsmaximum, welches durch $C - H$ und $C - CH_3$ Verbindungen entsteht. Diese Verbindungen sind in Lignin, Cellulose und Hemicellulose vorhanden. Wegen des verwendeten Strahlteilers fällt die Transmission jenseits von 4000 cm^{-1} ab.

Die Transmissionsspektren von weiteren Proben im trockenen Zustand sind in der Abbildung 9.3 dargestellt. Wegen der sehr hohen Transmission der Linsenreinigungspapierprobe (maximale Transmission von ca. 90 Prozent) wurde diese Probe nicht geplottet. Die restlichen Proben zeigen einen qualitativ ähnlichen Verlauf. Eine interessante Differenzierung findet zwischen den Proben mit dem gleichen Flächengewicht (25 g/m^2) statt. Trotz des gleichen Flächengewichts variiert die Transmission dieser Proben erheblich. So zeigt die Probe aus Holzstoff mit ca. 17 Prozent die höchste Transmission (bei ca. 1750 cm^{-1}). Die Probe aus gebleichtem Kiefern erreicht eine maximale Transmission von ca. 13 Prozent. Schließlich beträgt die maximale Transmission der Probe aus gebleichtem Buchensulfit lediglich 6 Prozent. Dieser Unterschied resultiert aus dem unterschiedlichen Streuvermögen der Proben (siehe Kapitel „Bestimmung optischer Eigenschaften von Papier“).

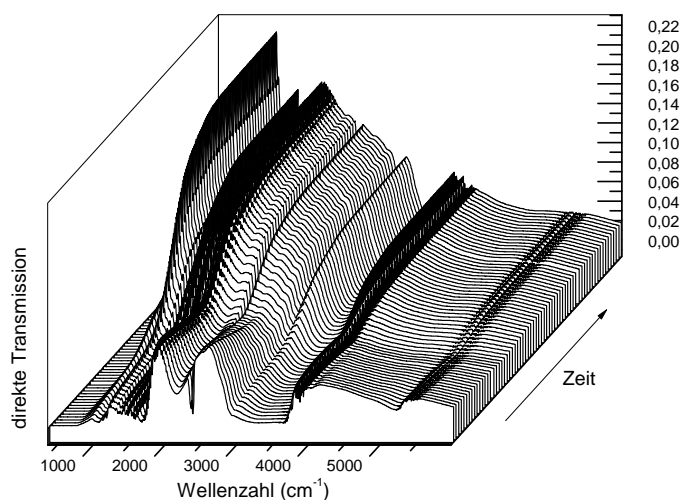


Abbildung 9.4.: Direkte Transmission einer trocknenden Probe aus Holzstoff (Flächengewicht 25 g/m^2)

Der zeitliche Verlauf der Transmissionsspektren während der Trocknung ist in der Abbildung 9.4 dargestellt. Man erkennt eine reiche Dynamik in den ersten 10 Minuten. Danach gehen die Werte der direkten Transmission in die Sättigung über. Um die zeitlichen Verläufe einzelner spektraler Komponenten besser untersuchen zu können, wurden aus dem Trocknungsspektrum einzelne Zeitverläufe bei einer konstanten Wellenzahl extrahiert (Abb. 9.5). Dabei wurden zwei qualitativ unterschiedliche Verlaufstypen festgestellt. In manchen spektralen Bereichen (Bsp. 5517 cm^{-1}) reduziert sich die Transmission bis zu einem gewissen Minimum (nach ca. 20 Minuten) und steigt dann wieder monoton bis zur Sättigung an. Das zweite Verhalten (bei 1274 cm^{-1}) zeigt einen monotonen Anstieg der Transmission mit zwei Abschnitten unterschiedlicher Steigung.

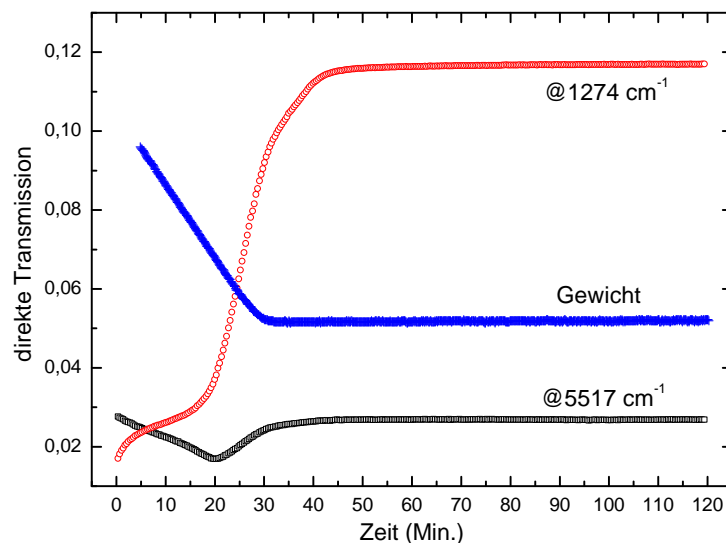


Abbildung 9.5.: Typische zeitliche Entwicklungen der direkten Transmission einer trocknenden Probe aus Holzstoff (Flächengewicht 25 g/m^2) und der entsprechende Gewichtsverlauf

Sämtliche Proben zeigen qualitativ den selben Verlauf der direkten Transmission. Lediglich die Gewichtung der Absorptionsmaxima korreliert mit der Substanzkonzentration in den jeweiligen Proben. Auch die Probendicke hat einen Einfluss auf die Transmissionsspektren. Dabei ist der Zusammenhang zwischen der Probendicke und der direkten Transmission nicht exponentiell, wie man es nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz erwarten würde. Wenn man den monotonen Gewichtsverlauf während der Trocknung berücksichtigt (wie ebenfalls in Abb. 9.5 gezeigt), dann kann als Ursache für den nicht monotonen Verlauf der direkten Transmission (beispielsweise bei 5517 cm^{-1}) nur die Lichtstreuung an der Papierstruktur in Frage kommen. Die Begründung für diese Schlussfolgerung liegt in der Tatsache, dass die monotone Gewichtsabnahme einen monotonen Abfall der optischen Absorption bedingt. Da die Wechselwirkung zwischen Licht und Papier im Wesentlichen von zwei Prozessen, der Absorption und der Streuung abhängt, bleibt die Lichtstreuung als einzige Ursache für den nichtmonotonen Verlauf der direkten Transmission.

In der direkten Transmissionsanordnung wird nur eine Messgröße bestimmt. Da die Wechselwirkung von Licht mit der Probenstruktur über zwei miteinander gekoppelten Prozesse stattfindet (Streuung und Absorption), ist es mit dieser Messanordnung nicht möglich, die Strukturveränderungen von Papier während der Trocknung vollständig zu erfassen. Trotzdem ermöglicht die direkte Transmissionsanordnung erste Rückschlüsse über den Verlauf der Trocknung. Der monotone Gewichtsverlauf und der nicht monotone Transmissionsverlauf stehen im Widerspruch zu einander. Aus diesem Grund liegt die Vermutung nahe, dass der Verlauf der Transmission während der Trocknung hauptsächlich durch die Mehrfachstreuung bestimmt wird. Aus der optischen Perspektive verläuft die Trocknung in drei Phasen, welche durch die unterschiedlichen Streuintensitäten gekennzeichnet sind. Als erstes kommt die Phase mit einer stark steigenden Streuung, welche die Steigung der direkten Transmission verringert (1274 cm^{-1}) oder

sogar umkehrt (5517 cm^{-1}). Begründet werden kann dieser Prozess durch den wachsenden Brechungsindexunterschied der Hohlräume und der Fasern. Die wachsende Steigung der direkten Transmission im zweiten Abschnitt ist eine Folge der abnehmenden Streuung. Der Grund hierfür kann die Schrumpfung der Fasern während der Trocknung und die damit verbundene Veränderung des mittleren Streuquerschnitts sein (Abb. 9.6). Anschließend erreicht das direkte Transmissionssignal die Sättigung. Die wasserbedingte Absorption sorgt für den allgemeinen Anstieg des Transmissionssignals über die gesamte Zeit.

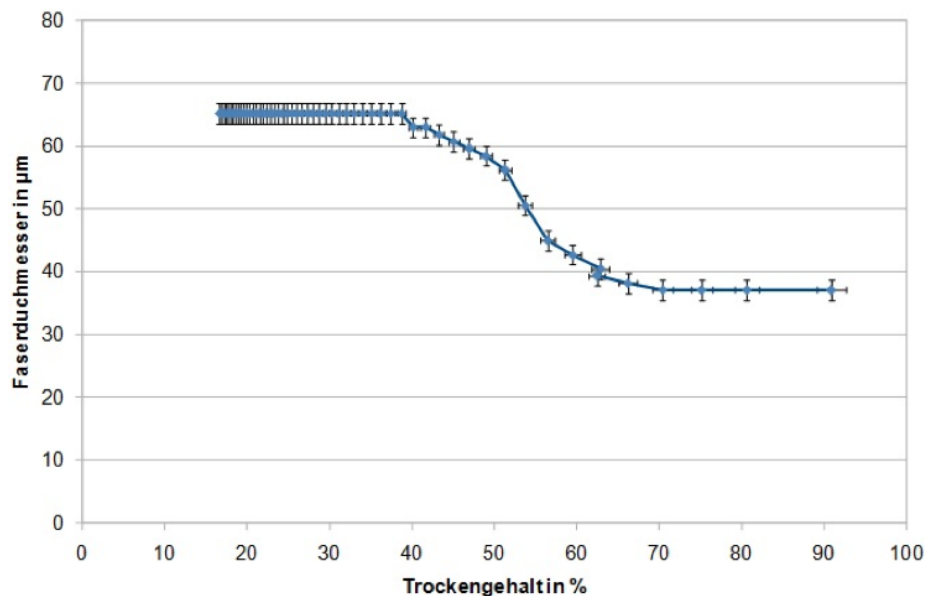


Abbildung 9.6.: Schrumpfung einer Kiefernholzschliff-faser während der Trocknung [76]

Die Schrumpfung der Fasern während der Trocknung kann starke Auswirkungen auf die Streuung der Photonen an der Probenstruktur haben. Die Schrumpfung kann die mittlere Strukturgröße sowohl in den Bereich starker Streuung hineinführen als auch aus diesem Bereich herausführen. Die Ursache für die Veränderung des Faserdurchmessers ist die Quellung der Cellulose-Strukturen. Dabei hängt der Faserdurchmesser nichtlinear von dem relativen Trockengehalt der Probe ab (Abb. 9.6). Die relative Veränderung der Faserdicke kann bis zu 50 Prozent betragen. Durch die Schrumpfung verändert sich der Streuquerschnitt und damit die Streueigenschaften der Probe.

Die Messungen der direkten Transmission zeigen eine reiche Dynamik der Struktureigenschaften während der Trocknung. Der nichtmonotone Verlauf der direkten Transmission lässt auf ein Zusammenspiel mehrerer Trocknungsprozesse schließen. Um die Auswirkungen einzelner Trocknungsprozesse auf die optischen Eigenschaften zu verstehen, werden im nächsten Kapitel Messungen mit einer Ulbrichtkugel durchgeführt.

10 Ulbrichtkugel-Messungen im MIR

Im vorherigen Kapitel wurde eine Diskrepanz zwischen den Ergebnissen der optischen und der gewichts-basierten Messmethode festgestellt. Tatsächlich wird in der direkten Transmissionsanordnung zwischen dem absorbierten und dem gestreuten Anteil der Strahlung nicht unterschieden. Da Licht aufgrund der Wechselwirkung mit Papier in der Regel nennenswerten Streu- bzw. Mehrfachstreuprozessen unterliegt, muss diesen in einer Messanordnung Rechnung getragen werden. In diesem Kapitel wird ein Messverfahren vorgestellt, welches die totale Transmission sowie die totale Reflexion einer Probe in einem breiten spektralen Bereich aufnimmt. Die Unterscheidung zwischen den Absorptions- und Streuprozessen ist auch in diesem Messverfahren erstmals nicht gegeben. Lediglich durch eine komplexe, numerische Datenauswertung (siehe Kapitel „Bestimmung optischer Eigenschaften von Papier“) wird eine solche Klassifizierung ermöglicht.

10.1 Experimenteller Aufbau

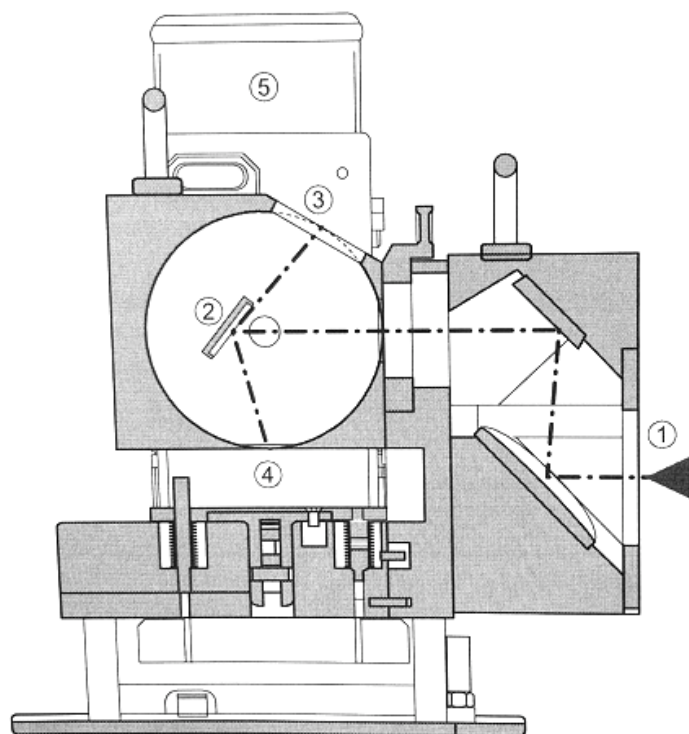


Abbildung 10.1.: Probenpositionen und Strahlverlauf in der Ulbrichtkugel (Quelle: Bedienungsanleitung A562/G)

Die Messung der totalen Transmission bzw. Reflexion erfolgt mit Hilfe einer Ulbrichtkugel. Das Modul (Bruker A562/G) ist mit dem Spektrometer (Bruker Vertex 80v) kompatibel und wird in die Probenkammer eingebaut. Das Innere der Ulbrichtkugel ist mit Gold beschichtet, sodass

die Reflektivität der Innenoberfläche im Mittelinfraroten über 99 Prozent liegt. Die Kugel verfügt über einen Eingang, drei Probenhalterungspositionen und einen Ausgang zum Detektor. Für die Transmissionsmessungen kann die Probe direkt am Eingang der Ulbrichtkugel platziert werden. Für die Reflexionsmessungen lässt sich die Probe wahlweise an der unteren bzw. oberen Probenöffnung platzieren. Die Konfiguration des Spektrometers ist mit der aus der direkten Transmissionsanordnung identisch. Nach der Rekombination am Strahlteiler gelangen die beiden Strahlen über zwei Goldspiegel in die Ulbrichtkugel (Abb. 10.1).

Um die Transmission einer Probe zu messen, platziert man die Probe am Eingang der Ulbrichtkugel. Der direkte Anteil der Transmission lässt sich durch den internen, drehbaren Spiegel auskoppeln. Bei stark streuenden Proben kann es jedoch vorkommen, dass die Austrittsrichtung der Photonen nach einem mehrfachen Streuvorgang mit dem der nichtgestreuten Photonen identisch ist. Somit lässt sich der direkte Anteil der Transmission nicht komplett herausfiltern. Der interne Spiegel ist auf der Aussenseite mit einer rauen Goldoberfläche versehen. Diese wird benötigt, um den direkten Transmissionsanteil auf die innere Oberfläche der Ulbrichtkugel zu leiten. In der benutzten Konfiguration der Ulbrichtkugel wurden sowohl der diffuse als auch der direkte Anteil der Transmission auf die innere Oberfläche der Ulbrichtkugel reflektiert. Nachdem die transmittierte Strahlung mehrfach von der Kugelinnenfläche reflektiert und dadurch ausreichend homogenisiert wurde, gelangt sie auf den Detektor. Der Detektorausgang ist von der direkten Strahlung von der Probenoberfläche durch zwei goldbeschichteten Blenden geschützt. Für die Messung der totalen Reflexion wurden je nach Probenbeschaffenheit beide Ausgänge der Ulbrichtkugel genutzt. Die Spektren der trockenen Proben wurden am unteren Ausgang vermessen. Hierzu stellte man den internen Spiegel so ein, dass die Eingangsstrahlung direkt auf die Probenoberfläche reflektiert wurde. Die totale Reflexion der Probe gelangt nach ausreichender Homogenisierung in den Detektor. Die Spektren der trocknenden Proben wurden am oberen Ausgang der Ulbrichtkugel vermessen. Hierfür wurde der interne Spiegel so eingestellt, dass die Eingangsstrahlung direkt auf die Probenoberfläche geleitet wird. Der Grund für die Benutzung des oberen Ausgangs der Ulbrichtkugel ist der größere Raum, der die trocknende Probe umgibt. Damit wird die Wasserdampfsättigung in dem kleinen Raum des unteren Ausgangs vermieden. Die Trocknungsbedingungen waren somit in den Transmissionsmessungen und Reflexionsmessungen identisch. Damit die transmittierte Strahlung bei den Reflexionsmessungen am unteren Ausgang der Ulbrichtkugel durch Reflexion an dem Probenhalter nicht wieder in die Probe eintritt, wurde eine Lichtfalle verwendet.

In der Messanordnung wurden abwechselnd zwei Detektoren verwendet. Die Spektren der trockenen Proben wurden mit einem DLaTGS-Detektor (Modell D301) aufgenommen. Da D301 ein pyroelektrischer Detektor ist, wurde die Verfahrensgeschwindigkeit des Interferometerspiegels auf 1.6 kHz gesetzt. Bei dieser langsamen Verfahrensgeschwindigkeit gelangt ausreichend thermische Energie auf den Detektor, was das Signal-Rausch-Verhältnis (SNR) deutlich verbessert. Die Trocknungsvorgänge wurden mit einem schnelleren MCT-Detektor aufgenommen. Hier wurde der Interferometerspiegel mit einer Geschwindigkeit von 20 kHz verfahren.

Das Interferometer verfügt über eine einstellbare Blende vor der Lichtquelle. In der gewählten Messanordnung wurde die Blende auf 4 mm eingestellt. Die Größe der Blendenöffnung wirkt sich direkt auf den Durchmesser des Strahls auf der Probe aus. Der Konversionsfaktor beträgt ca. 1.8. Damit liegt der Strahldurchmesser auf der Probe bei ca. 7.2 mm. Vor jeder

Messreihe erfolgte eine Kalibrierung der Ulbrichtkugel mit Hilfe von mitgelieferten, goldbeschichteten Musterproben.

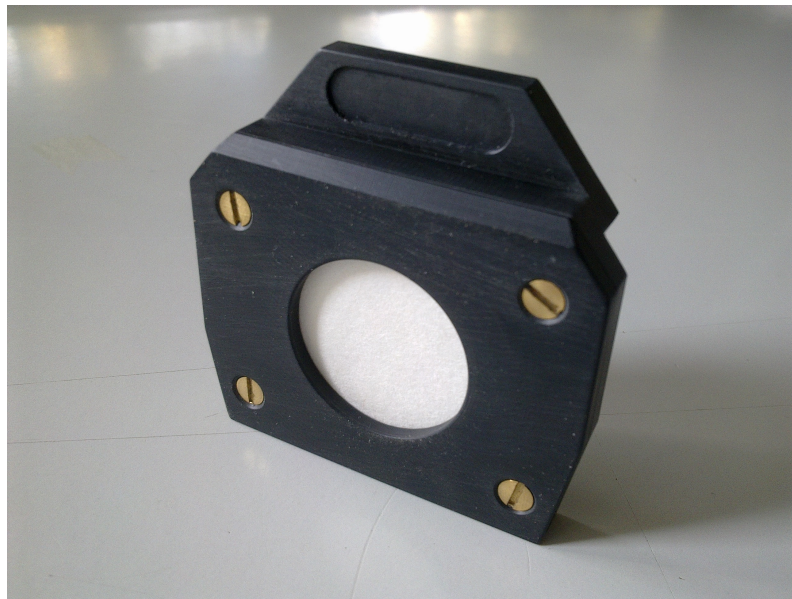


Abbildung 10.2.: Probenhalter mit einer eingespannten Papierprobe (Probengröße ca. 40 mm x 40 mm)

Die Aufbereitung der Proben für die Untersuchung der Trocknungsprozesse erfolgte in zwei Schritten. Als erstes wurde ein Zuschnitt der Probe mit einer Kantenlänge von ca. 40 mm x 40 mm angefertigt und in den Probenhalter (Abb. 10.2) eingespannt. Anschließend wurde eine definierte Menge von destilliertem Wasser auf die Probe aufgetragen. Die Abschätzung der Wassermenge erfolgte auf die gleiche Art, wie bei den Messungen der direkten Transmission (siehe Kapitel „Transmissionsmessungen im MIR“). Im Allgemeinen ist die Probenaufbereitung von Papierproben ein sehr aufwändiger Prozess. Papier besitzt eine komplexe Struktur, welches bei Wechselwirkung mit Wasser komplexe Veränderungen zeigt.

Die Datenaufnahme beinhaltet in der Regel eine Mittelung über 50 Einzelspektren. Die spektrale Messauflösung beträgt 4 cm^{-1} .

10.2 Messergebnisse und Diskussion

Die Messergebnisse aus der Ulbrichtkugel-Messanordnung werden im folgenden Abschnitt vorgestellt und erläutert. In Abb. 10.3 ist die totale Transmission einer trockenen Probe aus Holzstoff (Flächengewicht 25 g/m^2) zu sehen. Das Spektrum wurde mit einem DLaTGS-Detektor und einem KBr-Strahlteiler aufgenommen. Die Probe befand sich vor der Messung in einer Umgebung mit der relativen Luftfeuchtigkeit von 49 Prozent und einer Temperatur von 23 Grad. Der Messbereich erstreckt sich von knapp 700 cm^{-1} bis 5000 cm^{-1} ($14\text{ }\mu\text{m}$ - $2\text{ }\mu\text{m}$). In diesem Bereich erreicht die totale Transmission Werte zwischen ca. 2 und 55 Prozent. Zum Vergleich ist in der selben Abbildung das Spektrum der direkten Transmission aufgetragen. Der große Unterschied zwischen der maximalen Transmission aus der direkten Anordnung (18 Prozent)

und aus der Ulbrichtkugel (55 Prozent) zeigt, wie wichtig die Berücksichtigung der optischen Streuung ist. Auf dem Graphen erkennt man eine eindeutige Struktur aus sich überlappenden Absorptionsbanden. Dominiert wird die Absorptionsstruktur von Wasserabsorptionslinien (Abb. 10.4).

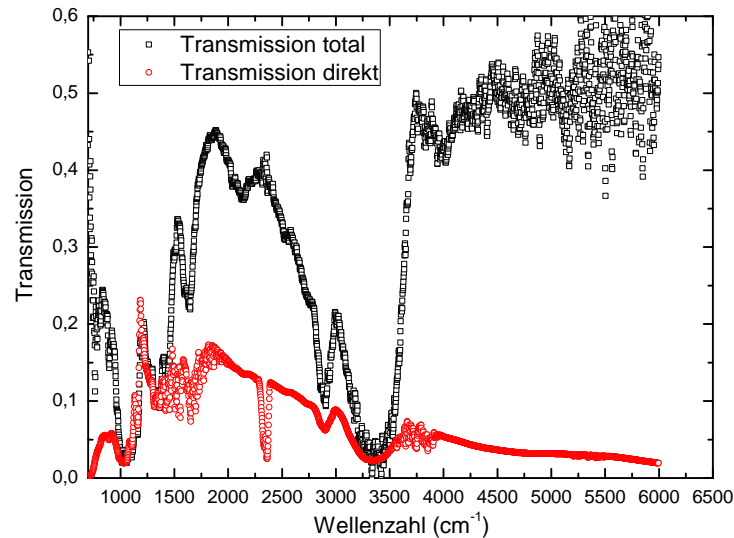


Abbildung 10.3.: Totale und direkte Transmission einer trockenen Probe aus Holzstoff (Flächengewicht 25 g/m^2) im Vergleich

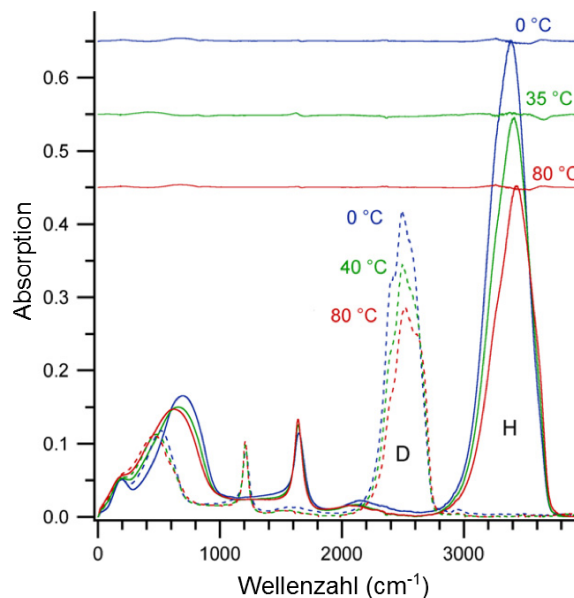


Abbildung 10.4.: Das Absorptionsspektrum von Wasser im mittelinfraroten Spektralbereich bei unterschiedlichen Temperaturen; die durchgezogene Linie repräsentiert das normale Wasser (H_2O); die gestrichelte Linie zeigt die Absorption von schwerem Wasser (Deuteriumoxid); (teilweise übernommen aus [77])

Die erste Absorptionslinie von Wasser erkennt man bei 1635 cm^{-1} . Dort erreicht die Transmission einen Wert von etwa 22 Prozent. Die spektrale Breite dieser Absorptionslinie (FWHM)

beträgt ca. 100 cm^{-1} .

Eine weitere Absorptionslinie von Wasser erkennt man im Bereich von 3300 cm^{-1} . Dabei handelt es sich um eine Schwingungsbande der $O-H$ Verbindung, welches auch in Cellulose, Hemicellulose und Lignin zu finden ist. Bei 3300 cm^{-1} erreicht die Transmission ihr absolutes Minimum von 2 Prozent. Die spektrale Breite dieser Absorptionslinie (FWHM) beträgt ca. 400 cm^{-1} .

Die weiteren Absorptionslinien entsprechen weitestgehend den spektralen Signaturen von Cellulose, Hemicellulose und Lignin [78], [79], [80], [81]. Das Messsignal der totalen Transmission ist teilweise stark verrauscht. Das Rauschen nimmt ab ca. 3500 cm^{-1} stetig zu. Als Ursache hierfür wird die Transmissionscharakteristik des Strahlteilers angenommen.

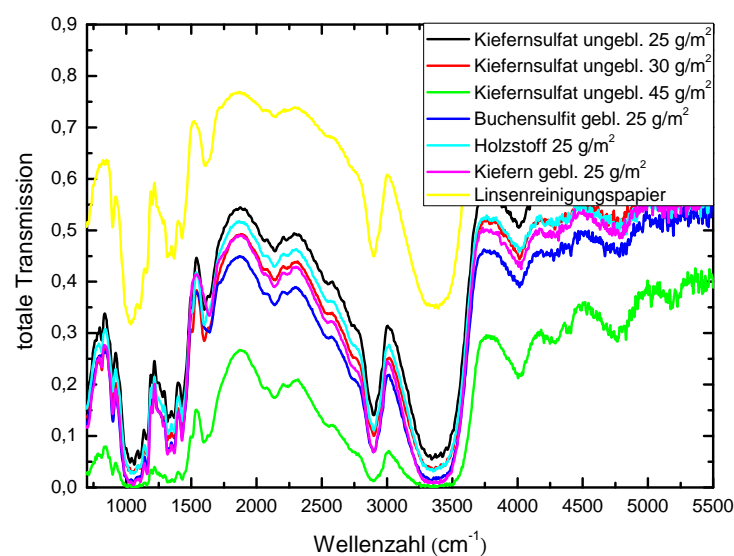


Abbildung 10.5.: Totale Transmission sämtlicher Papierproben im Vergleich

Abbildung 10.5 zeigt die totale Transmission weiterer Proben. Qualitativ sehen sich die Spektren sehr ähnlich. Quantitativ kann man die Proben in drei Gruppen unterteilen. Die erste Gruppe beinhaltet das Linsenreinigungspapier von Thorlabs. Die Probe ist sehr dünn und hat die höchste Transmission über den gesamten spektralen Bereich. Die charakteristischen Absorptionsstrukturen von Lignin, Cellulose und Hemicellulose im Bereich zwischen 500 cm^{-1} und 1700 cm^{-1} sind stark ausgeprägt. Die Wasserabsorptionslinien bei 1600 cm^{-1} und 3300 cm^{-1} sind ebenfalls deutlich zu erkennen. Die Transmission dieser Probe bewegt sich im Bereich zwischen ca. 30 und 80 Prozent.

Die zweite Gruppe bilden die Proben aus ungebleichtem Kiefernulfat (Flächengewicht 25 g/m^2), ungebleichtem Kiefernulfat (Flächengewicht 30 g/m^2), gebleichtem Buchensulfat (Flächengewicht 25 g/m^2), Holzstoff (Flächengewicht 25 g/m^2) sowie gebleichtem Kiefern (Flächengewicht 25 g/m^2). Qualitativ haben die Proben aus der zweiten Gruppe ähnliche Spektren. Lediglich im Bereich von ca. 1510 cm^{-1} erkennt man deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Proben (Abb. 10.8). Dieser Bereich ist charakteristisch für das Lignin. Das Vorhandensein des Ligninmerkmals stimmt mit den Herstellungsverfahren der einzelnen Proben überein. So ist der Ligningehalt bei Holzstoff am größten, was bei 1510 cm^{-1} deutlich zu erkennen ist. Die

Transmission der Proben aus der Gruppe 2 liegt im Bereich zwischen 0 und 60 Prozent.

Die dritte Gruppe besteht aus einer Probe aus ungebleichtem Kiefernulfat (Flächengewicht 45 g/m^2). Aufgrund einer größeren Probendicke ist die Transmission dieser Probe in allen spektralen Bereichen wesentlich geringer. Sonst weist das Spektrum der Probe dieselben charakteristischen Merkmale auf, wie die Proben aus der zweiten Gruppe.

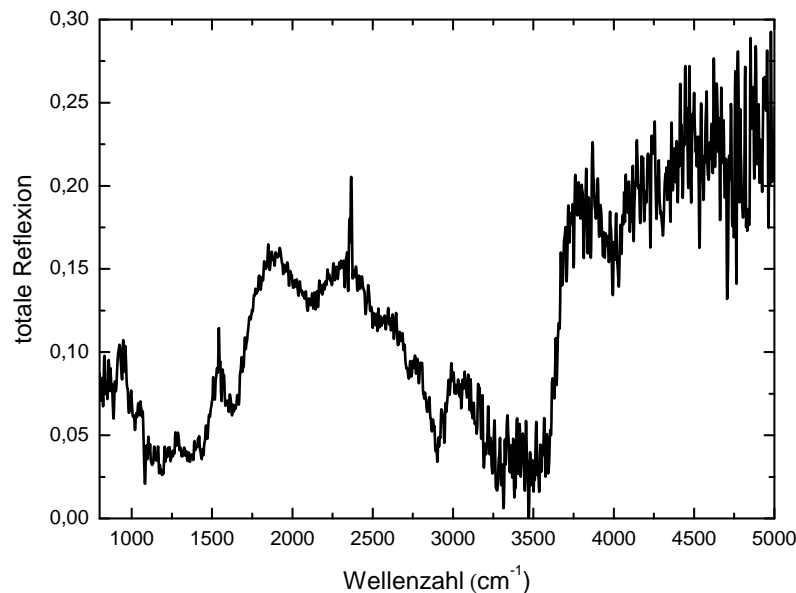


Abbildung 10.6.: Totale Reflexion einer trockenen Probe aus Holzstoff (Flächengewicht 25 g/m^2)

Abbildung 10.6 zeigt die totale Reflexion einer Probe aus Holzstoff (Flächengewicht 25 g/m^2). Das Spektrum wurde mit einem DLaTGS-Detektor und einem KBr-Strahlteiler aufgenommen. Der Messbereich liegt zwischen 700 cm^{-1} und 5000 cm^{-1} . Die totale Reflexion erreicht Werte zwischen 0 und 25 Prozent. Auf dem Spektrum sind dieselben Strukturen zu erkennen, wie in der totalen Transmission. Die Wasserabsorptionslinien bei ca. 1600 cm^{-1} und 3300 cm^{-1} sind deutlich zu erkennen. Das Spektrum ist viel stärker verrauscht, als das Transmissionsspektrum dieser Probe. Dabei lässt sich eine stetige Zunahme vom Rauschen in Richtung größerer Wellenzahlen ebenfalls beobachten. Allgemein lässt sich feststellen, dass die Qualität der Transmissions- und Reflexionsspektren bei der selben Probe selten gleichzeitig zufriedenstellend ist. Ein hohes Transmissionssignal bedingt eine dünnere Probe und somit ein geringes Reflexionssignal. Umgekehrt liefert eine dickere Probe ein hohes Reflexionssignal und somit ein geringeres Transmissionssignal. Diesen Zusammenhang sieht man in Abb. 10.7. Die Reihenfolge der Amplituden einzelner Spektren der totalen Reflexion ist reziprok angeordnet im Vergleich zum Sammelgraph der totalen Transmission. Für die spätere Auswertung der Spektren mittels Monte-Carlo-Simulationen ist es wichtig, dass sowohl das Transmissions- als auch das Reflexionsspektrum eine hohe Qualität aufweisen. Die optimale Probengrammatur für eine ausreichende Reflexion und eine ausreichende Transmission liegt bei ca. 25 g/m^2 .

Abbildung 10.7 zeigt die totale Reflexion von allen Proben im Vergleich. Die totale Reflexion aller Proben liegt im Bereich zwischen 0 und 50 Prozent. Die höchste Reflexion wird dabei von

der Probe aus ungebleichtem Kiefernulfat (Flächengewicht 45 g/m^2) erreicht. Die geringste Reflexion über den gesamten Spektralbereich hat das Linsenreinigungspapier. Die totale Reflexion eignet sich sehr gut für die Untersuchung der charakteristischen Absorptionsbereiche von Lignin, Cellulose und Hemicellulose da diese im Reflexionsspektrum gut ausgeprägt sind (Abb. 10.8).

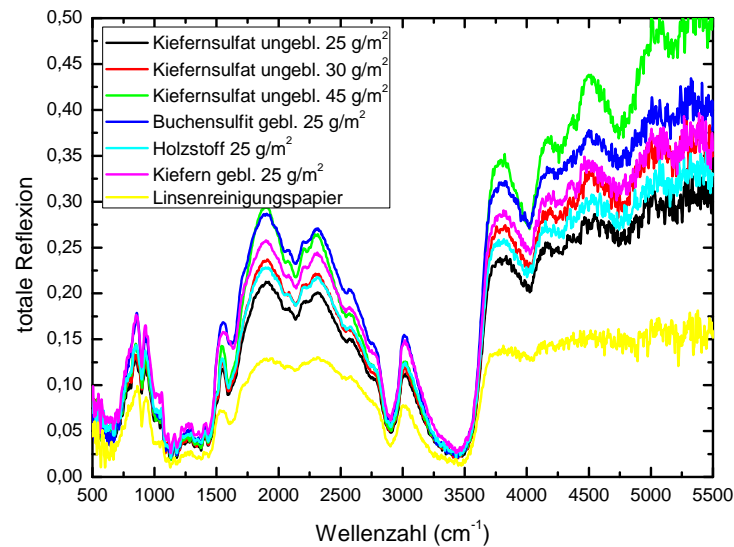


Abbildung 10.7.: Totale Reflexion sämtlicher Papierproben im Vergleich

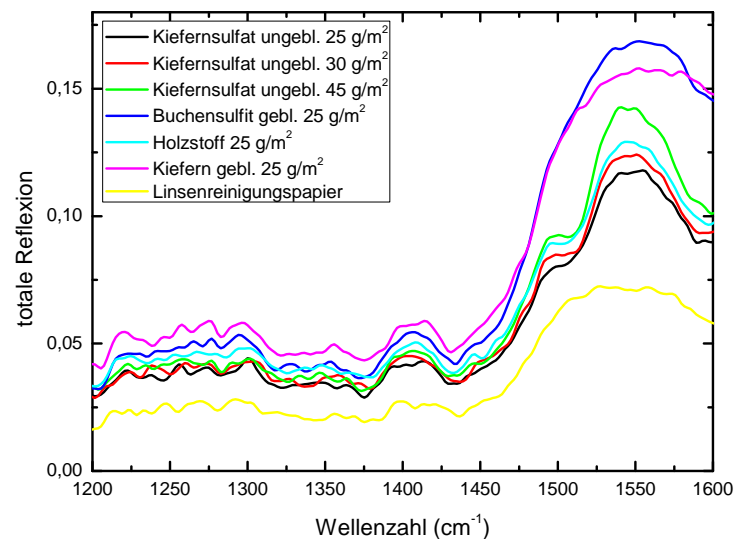


Abbildung 10.8.: Totale Reflexion von allen Proben im Bereich von 1200 cm^{-1} bis 1600 cm^{-1} . Lignin erzeugt ein Absorptionsband bei ca. 1510 cm^{-1}

Neben der Aufnahme von trockenen Proben wurde mit der Messanordnung der zeitliche Verlauf der Trocknung einzelner Proben gemessen. Der Ablauf der Messung beinhaltete drei Schritte. Als erstes wurde zur Kontrolle das Spektrum der trockenen Probe aufgenommen. Danach wurde auf die Probe eine definierte Menge von destilliertem Wasser aufgetragen. Anschließend wurde die Probe mit einer möglichst kleinen Verzögerung (ca. 5 Sekunden) in die Probenhalte-

rungsposition der Ulbrichtkugel eingesetzt und die Messung gestartet. Die zeitliche Auflösung der Messreihe beträgt ca. 7 Sekunden. Ein dargestelltes Spektrum ist das Ergebnis der Mittelung über 50 Einzelspektren. Die Aufnahmedauer von 50 Einzelspektren liegt bei ca. 5 Sekunden, so dass die Auswirkungen der Trocknungsprozesse auf das Messsignal über diese Zeit integriert werden.

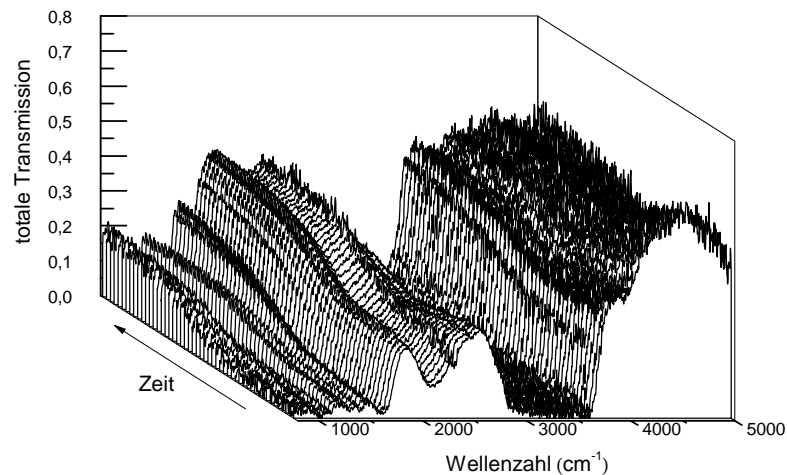


Abbildung 10.9.: Verlauf der totalen Transmission einer Probe aus Holzstoff (Flächengewicht 25 g/m²) während der Trocknung

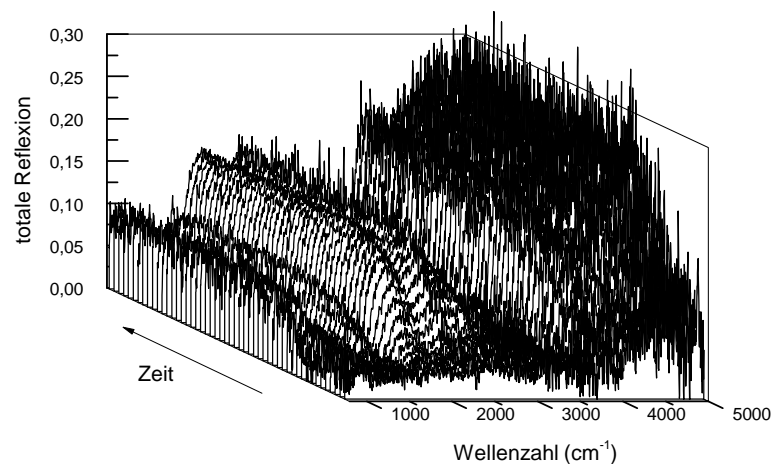


Abbildung 10.10.: Verlauf der totalen Reflexion einer Probe aus Holzstoff (Flächengewicht 25 g/m²) während der Trocknung

In Abbildung 10.9 ist der spektrale Verlauf der totalen Transmission während der Trocknung einer Probe aus Holzstoff (Flächengewicht 25 g/m^2) dargestellt. Bereits zu Beginn der Messung sind die charakteristischen Absorptionsbanden deutlich zu erkennen. Die totale Transmission einer nassen Probe ist über alle spektrale Bereiche hinweg wesentlich geringer als die einer trockenen Probe. Im zeitlichen Verlauf der Trocknung erkennt man zwei Typen von Dynamiken. In den meisten spektralen Bereichen gibt es eine ungleichmäßige aber monotone Steigung der totalen Transmission. Bei ca. 2500 cm^{-1} und 4500 cm^{-1} erfolgt zunächst eine Verringerung der totalen Transmission. Anschließend steigt das gemessene Signal, wie in den restlichen Bereichen bis zum Sättigungswert knapp unter dem Wert einer trockenen Probe, an. Das nichtmonotone Verhalten der Transmission ist bereits in der direkten Transmissionsanordnung aufgetreten. Die Absorptionsbanden von Wasser im Mittelinfraroten lassen sich nur teilweise zur Untersuchung von Trocknungsprozessen nutzen. Die Transmission bei ca. 1600 cm^{-1} hat einen monotonen Anstieg mit einer ungleichmäßigen Steigung. Bei 3300 cm^{-1} ist die Absorption bereits bei einer trockenen Probe in Sättigung. Dieses Absorptionsband zeigt Veränderungen nur bei der Trocknung einer sehr dünnen Probe (z.B. Linsenreinigungspapier). Die Dynamik während der Trocknung lässt sich auf zwei Ursachen zurückführen. Zum einen erhöht verdampfendes Wasser die Transmission bei 1600 cm^{-1} und 3300 cm^{-1} . Aufgrund der hohen Peakbreite von Wasserabsorptionsbanden erkennt man die Dynamik auch in der spektralen Umgebung von Wasser. Zum anderen verändern sich die Streueigenschaften der Probe. Ausserdem verändert sich die Dicke der Papierfasern während der Trocknung.

Der spektrale Verlauf der totalen Reflexion während der Trocknung einer Probe aus Holzstoff (Flächengewicht 25 g/m^2) ist in der Abbildung 10.10 dargestellt. Der zeitliche Abstand der Spektren beträgt 7 Sekunden. Die restlichen Parameter der Messanordnung sind mit den aus den Transmissionsmessungen identisch. Die Aufnahme der totalen Reflexion während Trocknung erfolgte an der oberen Probenhalterungsposition. Wegen dem hohen Rauschpegel erkennt man bei dieser Messung weniger Einzelheiten. Die totale Reflexion bleibt in den meisten spektralen Bereichen entweder in der Sättigung oder zeigt einen monoton-steigenden Verlauf. Der Sättigungswert wird in der totalen Reflexion früher erreicht als in der totalen Transmission.

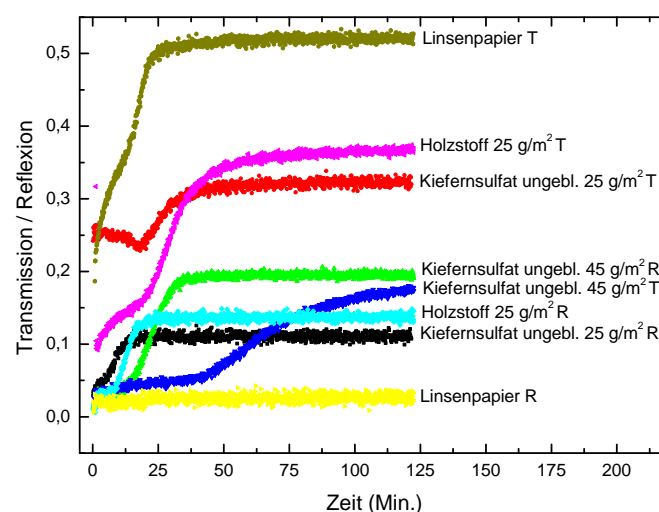


Abbildung 10.11.: Charakteristische zeitliche Verläufe der totalen Transmission und der totalen Reflexion

In den zeitlich aufgelösten Transmissions- und Reflexionsspektren wurden mehrere qualitativ unterschiedliche Verlaufstypen identifiziert (Abb. 10.11). Dabei unterscheiden sich die einzelnen Verläufe sowohl in der Amplitude als auch in der Reihenfolge. So ist die totale Transmission einer Probe aus Kiefernulfat (Flächengewicht 25 g/m^2) zu jedem Zeitpunkt der Trocknung höher als die totale Reflexion. Die Transmission zeigt zunächst einen leichten Abfall und steigt anschließend bis zur Sättigung. Die Reflexion zeigt einen monotonen Anstieg. Im Fall der Probe aus ungebleichtem Kiefernulfat (Flächengewicht 45 g/m^2) ist die Reflexion eine Zeit lang höher als die Transmission. Dies liegt vor allem an der größeren Probendicke. Die Zeitpunkte der Anstiege der beiden Messgrößen sind deutlich unterschiedlich. Zuerst steigt die Reflexion und erst nach ca. 30 Minuten dann die Transmission. Die Probe aus Holzstoff (25 g/m^2) zeigt ein ähnliches Bild, wie die Probe aus ungebleichtem Kiefernulfat (Flächengewicht 25 g/m^2). Jedoch steigt die Transmission über die gesamte Trocknungszeit monoton an. Die Linsenreinigungspapierprobe zeigt kein Reflexionssignal. Dies liegt an der geringen Probendicke. Das Transmissionssignal der Linsenreinigungspapierprobe zeigt einen monotonen Anstieg bis zur Sättigung. Die abgebildeten Verläufe sind exemplarisch für ausgewählte Wellenzahlen und Proben.

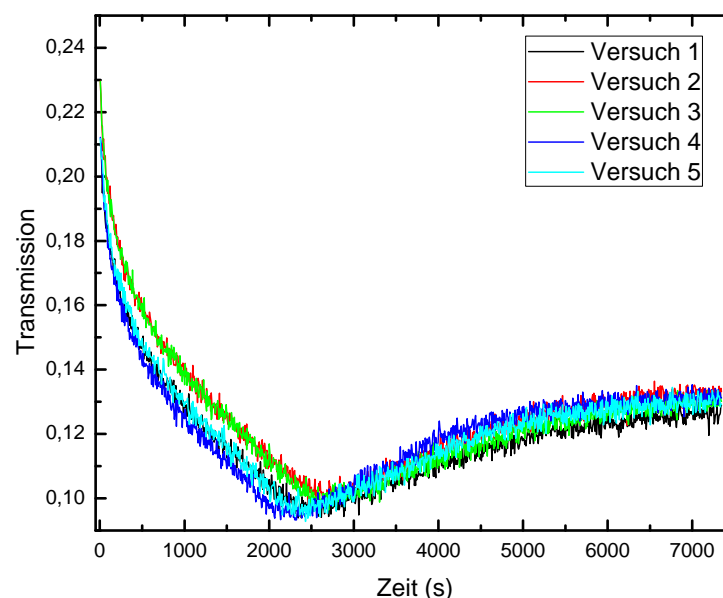


Abbildung 10.12.: Abweichende Trocknungsverläufe des selben Materials aufgrund schlechter Reproduzierbarkeit der Probenaufbereitung

Mit Hilfe der Messung totaler Transmission und Reflexion werden Trocknungsprozesse untersucht. Die aus den beiden Messwerten gewonnenen Daten enthalten viele Informationen über den Zustand der Probenstruktur während der Trocknung. Idealerweise sollen die Messwerte gleichzeitig und an der selben Probe erhalten werden. Bedingt durch den Aufbau der Messanordnung erfolgt die Aufnahme der Transmissions- und Reflexionsspektren nacheinander. Dabei ist man bestrebt, die Trocknungsprozesse in den beiden Messungen so ähnlich wie möglich zu gestalten. Die Probenvorbereitung und die Umgebungsbedingungen müssen im hohen Maß reproduzierbar sein, damit die Messpaare möglichst den gleichen Trocknungszustand abbilden. Zu den Fehlerquellen zählen die Unsicherheit bei der verwendeten Wassermenge, die unterschiedliche Probenstruktur aus dem selben Probenblatt sowie die aufintegrierende Wirkung des

Messstrahldurchmessers. Um den Messfehler zu ermitteln, wurden fünf identische Trocknungsverläufe aufgenommen. Die Probenart, die Probenaufbereitung und die Gerätekonfiguration sind bei diesen Messungen gleich geblieben. Die Abbildung 10.12 zeigt das Ergebnis dieser Messreihe. Man erkennt, dass die Probenaufbereitung insbesondere im dynamischen Bereich der Trocknung (nach ca. 2500 Sekunden) einen zeitlichen Versatz von bis zu 500 Sekunden (ca. 8 Minuten) erzeugt. Eine zeitlich sowie räumlich gleichmäßige und reproduzierbare Trocknung von Papier ist schwer zu erreichen. Bei der späteren Interpretation und Verarbeitung der Messdaten muss diese Tatsache berücksichtigt werden.

Im nächsten Kapitel werden Methoden vorgestellt, welche zur Verarbeitung der Messdaten aus der Ulbrichtkugel verwendet wurden, um noch mehr Informationen über die Veränderungen der Probenstruktur während der Trocknung zu erhalten.

11 Bestimmung optischer Eigenschaften von Papier

In diesem Kapitel wechselt die Betrachtungsperspektive von der makroskopischen in die mikroskopische Ebene. Am Anfang werden die mikroskopischen Eigenschaften ermittelt, welche bei der Wechselwirkung der Probe mit Strahlung eine wichtige Rolle spielen. Danach wird die Grundidee des inversen Problems zur Bestimmung der mikroskopischen Strukturparameter der Probe beschrieben. Anschließend werden einige analytische und numerische Modelle vorgestellt, welche für die Lösung des inversen Problems geeignet sind. Als nächstes wird die nicht-lineare Optimierung vorgestellt, mit deren Hilfe die Konvergenz der numerischen Auswertung erreicht wird. Schließlich wird das in der Arbeit verwendete Verfahren zur Datenauswertung samt den Ergebnissen präsentiert.

11.1 Motivation

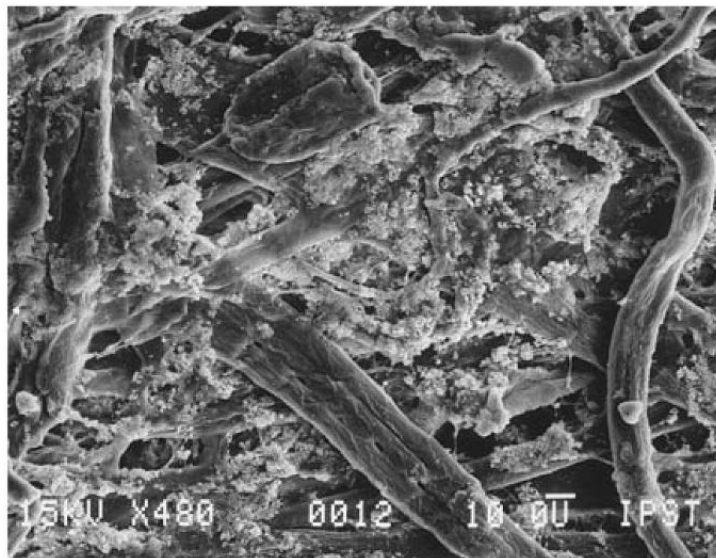


Abbildung 11.1.: Eine SEM-Aufnahme von der internen Struktur einer handelsüblichen Papierprobe mit Füllstoffen [82]; Die Skala entspricht einer Länge von $10\mu\text{m}$

Während der Trocknung von Papier laufen viele Prozesse gleichzeitig ab. Diese haben unterschiedliche Einflüsse auf die Probenstruktur. Die zeitliche sowie räumliche Inhomogenität der Trocknung hat große Auswirkungen auf die Qualität des Endproduktes. Um die Trocknung zu kontrollieren, muss man zwischen den einzelnen Trocknungsprozessen differenzieren können. Je besser die Unterscheidung einzelner Prozesse gelingt, desto zielgerichteter kann man durch entsprechende Maßnahmen den gesamten Trocknungsprozess beeinflussen. Folglich gibt es eine ganze Fülle unterschiedlicher Messtechniken, um den Wassergehalt in Papier zu bestimmen (siehe Kapitel „Optische Methoden und ihre Anwendung in der Papierforschung“). Die einfachsten Messtechniken erlauben einen Zugriff auf makroskopische Größen. Dies kann z.B. das Gewicht einer Probe sein oder die Farbe eines Probenausschnitts. Jedoch entstehen die makroskopischen Größen durch eine Überlagerung einzelner mikroskopischer Größen. Ein direkter Zugriff auf

die mikroskopischen Größen würde einen enormen Wissensvorsprung bedeuten. Eine Projektion der Auswirkungen einzelner Trocknungsprozesse auf die mikroskopischen Parameter würde eine viel bessere Differenzierbarkeit ermöglichen.

Der Zugriff auf die mikroskopischen Parameter einer Probe kann auf zwei Arten erfolgen. Die erste Möglichkeit besteht darin, die Probe z.B. unter einem Mikroskop während der Trocknung zu beobachten (Abb. 11.1). Die mikroskopischen Aufnahmen zeigen die Struktur der Probe direkt und ermöglichen somit die ersten Aussagen über die Veränderungen der Struktur im Verlauf der Trocknung. Allerdings ist die Auswertung bei solch einer Methode sehr aufwändig. Die Aufnahmen müssen entweder manuell oder mit Hilfe von Bildverarbeitungsalgorithmen analysiert werden. Durch die Bestimmung mittlerer Strukturgrößen und Abstände kann schließlich eine quantitative Aussage erfolgen. Die zweite Methode, die mikroskopischen Strukturparameter einer Probe zu bestimmen, ist indirekt. Dabei erfolgt zunächst eine Messung makroskopischer Parameter. Durch die Wahl eines geeigneten Modells wird eine funktionale Verbindung zwischen den makroskopischen und den mikroskopischen Parametern aufgebaut. Schließlich werden durch die Inversion des funktionalen Zusammenhangs oder durch eine iterative Auswertung des Modells die mikroskopischen Parameter bestimmt. In diesem Kapitel wird ein Verfahren vorgestellt, welches das indirekte Prinzip implementiert.

11.2 Definition optischer Eigenschaften von Papierproben

Die Grundlage einer jeden optischen Messmethode ist die Wechselwirkung von Licht mit einem Objekt oder Material. Nur durch diese Wechselwirkung wird dem einfallenden Licht die Information über die Probe aufgeprägt.

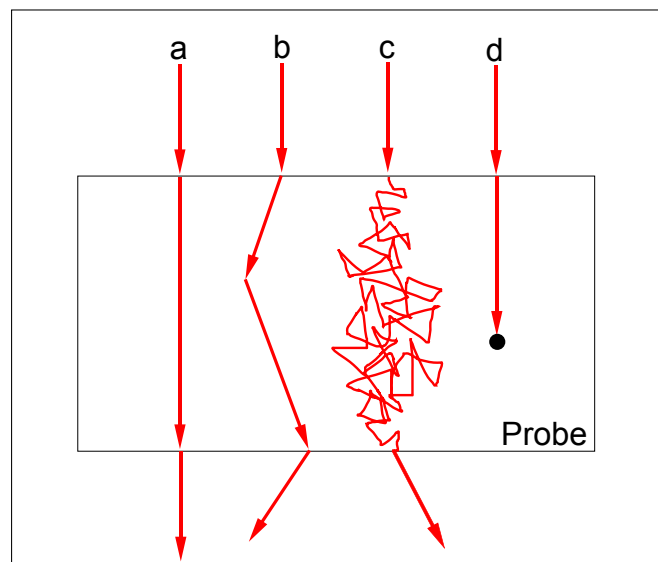


Abbildung 11.2.: Szenarien der Wechselwirkung zwischen einem Photon und der Probe

Diese Information kann auf unterschiedlichste Weisen „kodiert“ sein und wird vom Detektor und ggf. einem Computer „entschlüsselt“. Für eine erfolgreiche „Entschlüsselung“ des Signals ist es hilfreich, sich mit den optischen Eigenschaften der Probe zu beschäftigen. Bei

den optischen Eigenschaften unterscheidet man zwischen den intrinsischen und den abgeleiteten optischen Eigenschaften [83]. Die intrinsischen optischen Eigenschaften einer Probe werden ausschließlich von der Probenstruktur und dem Material definiert. Um die intrinsischen optischen Eigenschaften zu modellieren, muss man sich die unterschiedlichen Szenarien der Wechselwirkung zwischen einem Photon und dem Material anschauen.

Das erste Szenario beschreibt einen Photon, welches in die Probe fällt und die Probe ungehindert passiert (Abb. 11.2). Solche Photonen bezeichnet man als ballistische Photonen. Aufgrund einer fehlenden Wechselwirkung mit der Probe ist der Informationsgehalt ballistischer Photonen in einem Signal relativ gering. Im Gegensatz dazu tragen die ballistischen Photonen oft zum Rauschen des Signals bei, weil sie den Detektor sättigen.

In einem weiteren Szenario regt ein Photon bei der ersten Wechselwirkung ein Atom oder ein Molekül an. Die Auswirkungen dieser Wechselwirkung hängen von der Lebensdauer des angeregten Zustands ab. Wenn das Atom oder das Molekül in einer kurzen Zeit wieder in den Grundzustand zurückkehrt und dabei ein Photon mit der selben Energie entsteht, bezeichnet man diesen Vorgang als elastische Streuung. Das Photon propagiert dann in einer neuen Richtung. Wenn der angeregte Zustand länger anhält ($> 10^{-11}$ s), gibt es mehrere Möglichkeiten für eine weitere Entwicklung. Im ersten Fall erfolgt eine strahlungslose Relaxation. Dabei wird die Energie des Photons in Wärme oder chemische Energie umgewandelt [84]. Diesen Vorgang bezeichnet man als Absorption. Die zweite Möglichkeit für die Entwicklung eines angeregten Systems ist der Zerfall in einen tieferen angeregten Zustand. Dabei wird ein Photon mit einer geringeren Energie im Vergleich zum eingefallenen Photon erzeugt. Abhängig von der Lebensdauer des angeregten Zustands in diesem Fall wird der Vorgang entweder als Fluoreszenz (10^{-11} - 10^{-8} s) oder als Phosphoreszenz ($> 10^{-8}$ s) bezeichnet [84].

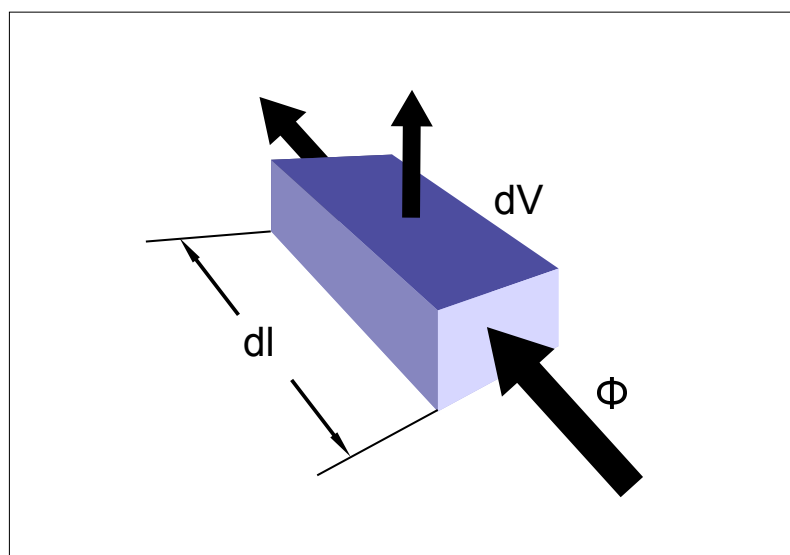


Abbildung 11.3.: Volumenelement dV und Flussdichte Φ

Um die intrinsischen optischen Eigenschaften einer Probe zu definieren, betrachtet man eine Strahlungsflussdichte Φ (Abb. 11.3). Die Abnahme der Flussdichte $d\Phi$ wegen der Absorption in einem infinitesimalen Volumenelement dV ist proportional zum Strahlungsfluss Φ , der Länge

des Volumenelements dl und der Proportionalitätsfaktor μ_a . Den Proportionalitätsfaktor μ_a bezeichnet man als Absorptionskoeffizient. Üblicherweise wird der Absorptionskoeffizient in cm^{-1} gemessen.

$$d\Phi_a = -\mu_a \cdot dl \cdot \Phi \quad (11.1)$$

Die Integration über die Länge des Elementes l liefert den Ausdruck

$$\Phi_a = \Phi_0 \cdot e^{-\mu_a l} \quad (11.2)$$

Der Kehrwert des Absorptionskoeffizienten $1/\mu_a$ wird als die mittlere freie Absorptionsweglänge bezeichnet. Diese gibt den mittleren Abstand zwischen zwei aufeinander folgenden Absorptionseignissen an.

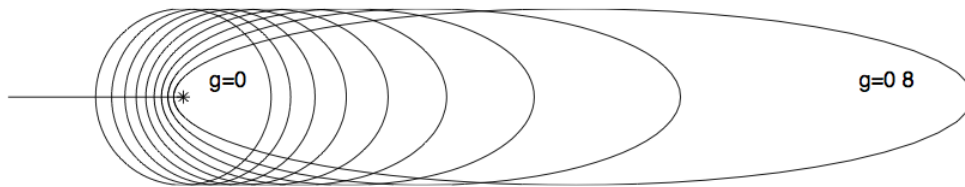


Abbildung 11.4.: Streuung nach Heneye-Greenstein Funktion mit variablem Anisotropiefaktor g [85]

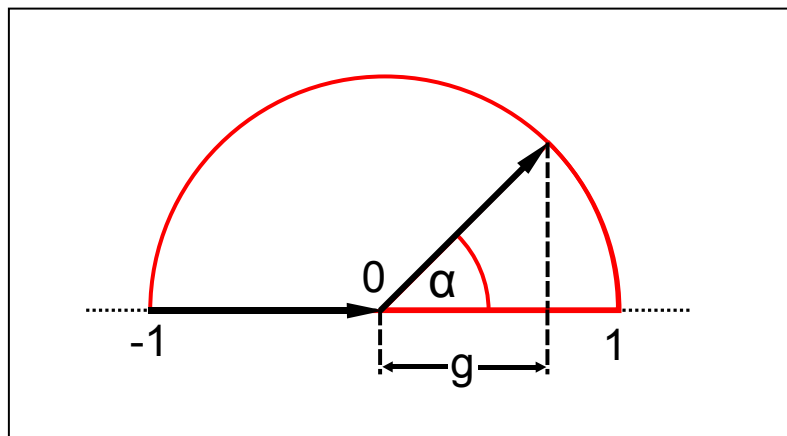


Abbildung 11.5.: Graphische Darstellung des Anisotropiefaktors g

Ein weiterer Prozess, welcher die Flussdichte Φ beeinflusst, ist die Streuung. Dabei ist die Abnahme der Flussdichte wegen der Streuung in einem infinitesimalen Volumenelement dV proportional zum Strahlungsfluss Φ , der Länge des Volumenelements dl und dem Proportionalitätsfaktor μ_s . Den Proportionalitätsfaktor μ_s bezeichnet man als Streukoeffizient. Gemessen wird der Streukoeffizient ebenfalls in cm^{-1} .

$$d\Phi_a = -\mu_a \cdot dl \cdot \Phi \quad (11.3)$$

Die Integration über die Länge des Elementes l liefert

$$\Phi_a = \Phi_0 \cdot e^{-\mu_s l} \quad (11.4)$$

Der Kehrwert des Streukoeffizienten $1/\mu_s$ wird als die mittlere freie Streuweglänge bezeichnet. Diese gibt den mittleren Abstand zwischen zwei aufeinander folgenden Streueignissen an.

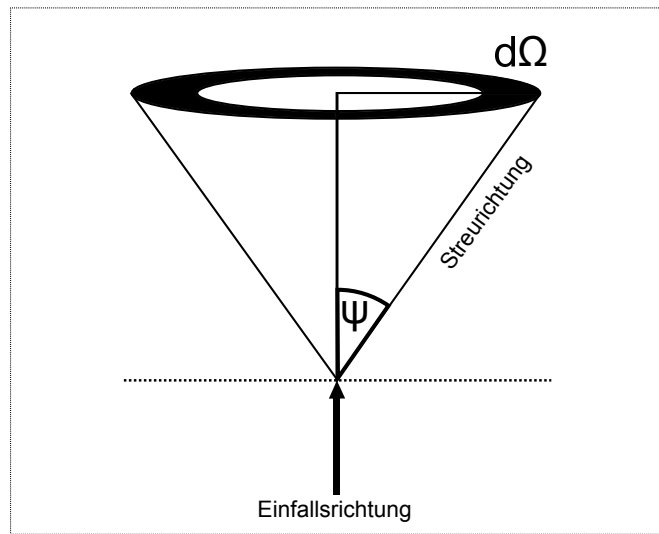


Abbildung 11.6.: Eine Phasenfunktion beschreibt die vom Streuwinkel ψ abhängige Verteilung der Streuintensität ($d\Omega$ ist der Raumwinkel)

In manchen Fällen ist es nicht ausreichend zu wissen, wie viele Photonen vom primären Strahl weggestreut wurden. Öfters ist man an der Richtung der Streuung interessiert. Die Richtungsabhängigkeit der Streuung wird durch mehrere miteinander zusammenhängende Ausdrücke beschrieben. Der Anisotropiefaktor g gibt an, wie gerichtet die Streuvorgänge im Mittel sind (Abb. 11.4). Der Anisotropiefaktor g wird durch den Kosinus des Streuwinkels gebildet und nimmt Werte zwischen -1 und 1 an (Abb. 11.5). Der Wert nahe 1 bedeutet, dass die Streuung stark vorwärtsgerichtet ist. Beim Anisotropiefaktor 0 ist die Streuung isotrop. Wenn der Anisotropiefaktor nahe von -1 ist, werden die Photonen überwiegend in die Rückwärtsrichtung gestreut (Abb. 11.5). Eine weitere wichtige Größe ist der reduzierte Streukoeffizient μ'_s .

$$\mu'_s = \mu_s(1 - g) \quad (11.5)$$

Dieser hängt vom Anisotropiefaktor g ab und gibt an, wie hoch der isotrope Streukoeffizient sein muss, um dieselben Photonendiffusionslängen zu erreichen, wie mit dem nicht isotropen Streukoeffizienten.

Die Phasenfunktion gibt die winkelaufgelöste Streuintensität der Probe wieder (Abb. 11.6). In

den meisten biologischen und organischen Anwendungen wird angenommen, dass die Winkelabhängigkeit der Streuung durch die Heneye-Greenstein Phasenfunktion (Gl. 11.6) gut beschrieben wird.

$$p(\cos(\Theta)) = \frac{1 - g^2}{(1 + g^2 - 2g\cos(\Theta))^{\frac{3}{2}}} \quad (11.6)$$

Dabei wird die Heneye-Greenstein-Funktion durch den Anisotropiefaktor g parametrisiert und gibt die Wahrscheinlichkeit p an, dass der Kosinus des Streuwinkels einen bestimmten Wert annimmt. Die Auswirkungen des Anisotropiefaktors auf die räumliche Intensitätsverteilung eines Streuprozesses sind auf den Abbildungen 11.7 und 11.4 dargestellt. Man sieht eine Homogenisierung der mittleren Streurichtung mit dem abnehmenden Anisotropiefaktor g .

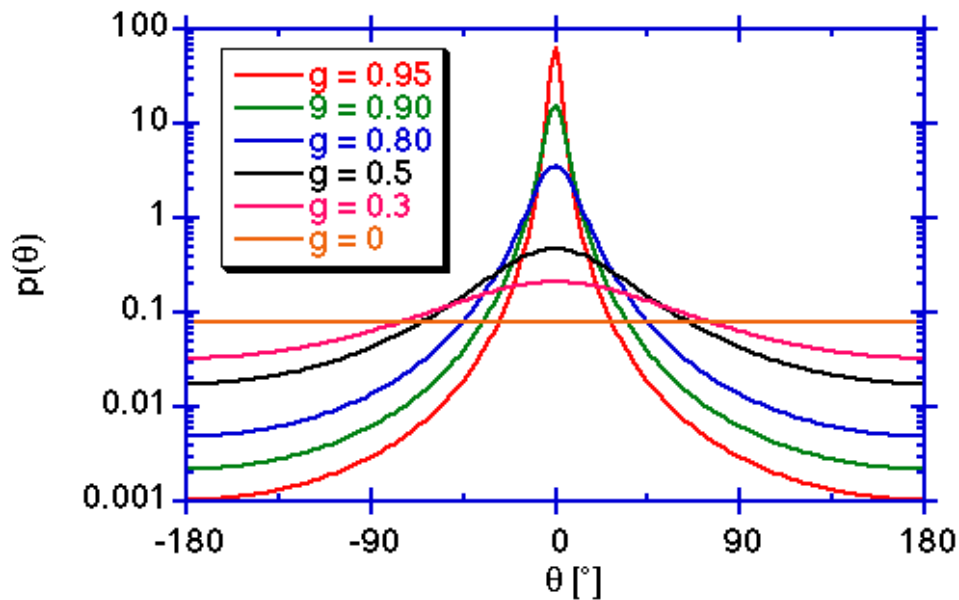


Abbildung 11.7.: Heneye-Greenstein Funktion für unterschiedliche Anisotropiefaktoren [86]

11.3 Indirekte Parameterbestimmung und Methoden

Die Untersuchung unterschiedlicher physikalischer Phänomene erfolgt in der Regel in mehreren Schritten. Zunächst wird ein bestimmter Prozess entdeckt oder gemessen. Anschließend versucht man ein adäquates Modell zu finden, welches dieses Phänomen gut beschreibt und einen möglichst großen Gültigkeitsbereich hat. Schließlich ist man in der Lage, durch die Auswertung des Modells (in Vorwärtsrichtung) das Verhalten der Parameter in einem ähnlichen Phänomen vorherzusagen. In besonderen Fällen entdeckt man durch die Auswertung des Modells sogar neue Typen von Phänomenen.

Wenn das physikalische Modell von einem System existiert und sämtliche Parameter von diesem

Modell bekannt sind, ist es möglich, das Messergebnis an diesem System vorherzusagen. Die Auswertung des Modells in die Vorwärtsrichtung bezeichnet man als Vorwärtsproblem (Abb. 11.8). Wenn die Messdaten gegeben sind und die Parameter für das Modell unbekannt sind, wird versucht anhand von Messdaten die Modellparameter zu finden. Dieser Vorgang wird als inverses Problem bezeichnet. Dabei haben die beiden Aufgabentypen sehr unterschiedliche Eigenschaften. Das Vorwärtsproblem hat meistens eine eindeutige Lösung [87] und ist meistens analytisch lösbar. Das inverse Problem hat eine unendliche Anzahl von Lösungen und ist oft nicht analytisch lösbar. In beiden Fällen wird versucht zwischen den Elementen des Modellraums und den Elementen des Messdatenraums eine Verbindung herzustellen.

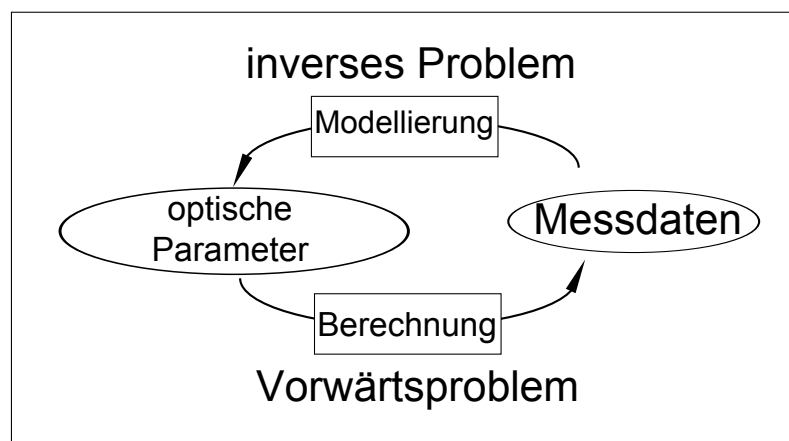


Abbildung 11.8.: Ein Vergleich zwischen einem Vorwärtsproblem und einem inversen Problem

Eine wichtige Rolle bei der Lösung von inversen Problemen spielt der Grad der Linearität des Modells. Ist das Modell linear (z.B. Bewegung mit einer konstanten Geschwindigkeit), so lässt sich das inverse Problem durch die Inversion der Funktion leicht lösen. Mit der steigenden Nichtlinearität des Modells sinken die Chancen schnell, das Problem analytisch zu lösen.

Das physikalische Modell spielt bei der Lösung des inversen Problems eine zentrale Rolle. Es gibt mehrere Anforderungen an das Modell. Als erstes soll das Modell das System gut beschreiben und die stattfindenden Prozesse präzise wiedergeben. Ein gutes Modell reduziert sowohl den systematischen als auch den statistischen Fehler bei der Abbildung vom Parameterraum in den Datenraum. Eine weitere wichtige Eigenschaft des Modells ist die Größe des Gültigkeitsbereichs. Des öfteren geht ein großer Gültigkeitsbereich mit der Verringerung der Präzision des Modells einher. Der Grund hierfür sind die zahlreichen Vereinfachungen und Annahmen, welche beim Bilden des Modells vorgenommen werden. Die beiden genannten Eigenschaften sind sowohl für das Vorwärts- als auch für das inverse Problem wichtig. Die Lösung des inversen Problems legt dem Modell weitere Voraussetzungen auf. So ist es vorteilhaft, wenn das Modell analytisch formulierbar ist. Dadurch erfordert die Auswertung des Modells viel weniger Rechenaufwand und spart somit Zeit. Dadurch lässt sich der Parameterraum besser abtasten. Idealerweise sollte die analytische Formulierung des Modells invertierbar sein. Sollte eine analytische Formulierung des Modells nicht möglich sein, ist es für die numerische Implementierung wichtig den Rechenaufwand möglichst gering zu halten. Zum einen wird dieses Ziel durch einige Vereinfachungen und Annahmen erreicht. Zum anderen kann man das Modell auf die Architektur des verwendeten Prozessors anpassen. So können beispielsweise viele Monte-Carlo-Simulationen wegen dem

geringen Bedarfs für den Datenaustausch zwischen den einzelnen Prozessen auf einem GPU einer PC Grafikkarte ausgeführt werden.

Des Weiteren ist die Dimension des Parameterraums und des Datenraums von großer Bedeutung. Die Auswertungszeit hängt stark von der Dimension des Parameterraums ab. Die Dimension des Datenraums soll mindestens die Größe des Parameterraums erreichen. Sonst gilt das Problem als unterdefiniert.

Im Folgenden werden einzelne Modellierungsansätze präsentiert und kurz diskutiert.

11.3.1 Maxwell-Gleichungen

Das theoretische Modell mit der höchsten Genauigkeit und dem größten Gültigkeitsbereich sind die Maxwell-Gleichungen. Zusammen mit der Lorentzkraft und der newtonschen Bewegungsgleichung beschreiben die Maxwell-Gleichungen alle elektromagnetischen Phänomene [88].

$$\operatorname{rot} \vec{E} = -\frac{\delta \vec{B}}{\delta t} \quad (11.7)$$

$$\operatorname{rot} \vec{H} = \vec{j} + \frac{\delta \vec{D}}{\delta t} \quad (11.8)$$

$$\operatorname{div} \vec{D} = \rho \quad (11.9)$$

$$\operatorname{div} \vec{B} = 0 \quad (11.10)$$

Die Maxwell-Gleichungen operieren auf mikroskopischer Ebene und setzen die zeitveränderlichen Eigenschaften elektromagnetischer Felder mit der Position und Bewegung einzelner Elementarladungen in Verbindung. Die Maxwell-Gleichungen sind eine Zusammenfassung einzelner physikalischer Gesetze und ein Ergebnis experimenteller Beobachtungen. Die erste Maxwell-Gleichung beschreibt das Induktionsgesetz. Die Gleichung setzt die elektrische Feldstärke und die magnetische Flussdichte in Verbindung zueinander. Somit entsteht das elektrische Wirbelfeld durch zeitliche Änderung der magnetischen Flussdichte. Die zweite Maxwell-Gleichung beschreibt die Erzeugung von Magnetfeldern. Dabei werden diese entweder durch Stromdichten oder durch ein sich zeitlich veränderndes elektrisches Feld verursacht. Die dritte Gleichung beschreibt das gaußsche Gesetz und sagt aus, dass elektrische Ladungen Quellen des elektrischen Feldes sind. Die vierte Gleichung sagt aus, dass es keine magnetische Monopole gibt. Für einfache Strukturgeometrien, wie z.B. ebene Flächen, Kugeln oder Zylinder, liefert das Maxwell-Modell kompakte und analytisch lösbare Gleichungen. So wurde beispielsweise die Lichtverteilung in einer Holzstruktur mit Hilfe von auf den Maxwell-Gleichungen basierenden Methoden untersucht [89]. Dabei wurden die Holzfasern vereinfacht als Zylinder modelliert. Mit wachsender Strukturkomplexität steigt der Aufwand, die Prozesse mit Maxwell-Gleichungen zu beschreiben, enorm schnell an. Für komplexe Strukturen mit statistischen Größen- und Formverteilung sind die Maxwell-Gleichungen gänzlich ungeeignet.

11.3.2 Strahlentransportgleichung

Einen makroskopischen Ansatz verfolgt man bei der Herleitung der sog. Strahlentransportgleichung (STG). Diese beschreibt die Ausbreitung des elektromagnetischen Feldes in einem absorbierenden und streuenden Medium. Bei der Herleitung der STG betrachtet man einen Strahlungsfluss, welcher mit der Struktur des Mediums wechselwirkt (Abb. 11.9). Es werden alle Effekte analysiert, welche zur Verringerung oder zum Wachstum des Strahlungsflusses führen. Dazu zählen insbesondere Absorption, elastische und inelastische Streuung sowie Fluoreszenz. Unter der Berücksichtigung der Energieerhaltung wird ein Ausdruck für die Veränderung der Strahlflussdichte formuliert. Dabei entsteht eine Differenzialgleichung erster Ordnung (Gl. 11.11). Die Größe $L(r, \Theta, \phi, \lambda)$ bezeichnet dabei die Intensität des Strahlungsfeldes bei einer Tiefe r . Die Größen $a(r, \lambda)$ und $b(r, \lambda)$ sind die Absorption und die elastische Streuung. β bezeichnet den Streuquerschnitt. Die Funktion $S(r, \Theta, \phi, \lambda)$ steht für die in der Probe erzeugte Strahlung, z.B. bei einem inelastischen Streuprozess. Für die Herleitung der STG gibt es noch weitere Möglichkeiten. Ein mikroskopischer Ansatz führt zu der selben Gleichung, wie der makroskopische Ansatz mit der Energieerhaltung.

$$\frac{dL(r, \Theta, \phi, \lambda)}{dr} = -(a(r, \lambda) + b(r, \lambda))L(r, \Theta, \phi, \lambda) + A + S(r, \Theta, \phi, \lambda) \quad (11.11)$$

$$A = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi L(r, \Theta', \phi', \lambda) \beta(r, \Theta, \phi, \lambda) \sin(\Theta') d\Theta' d\phi' \quad (11.12)$$

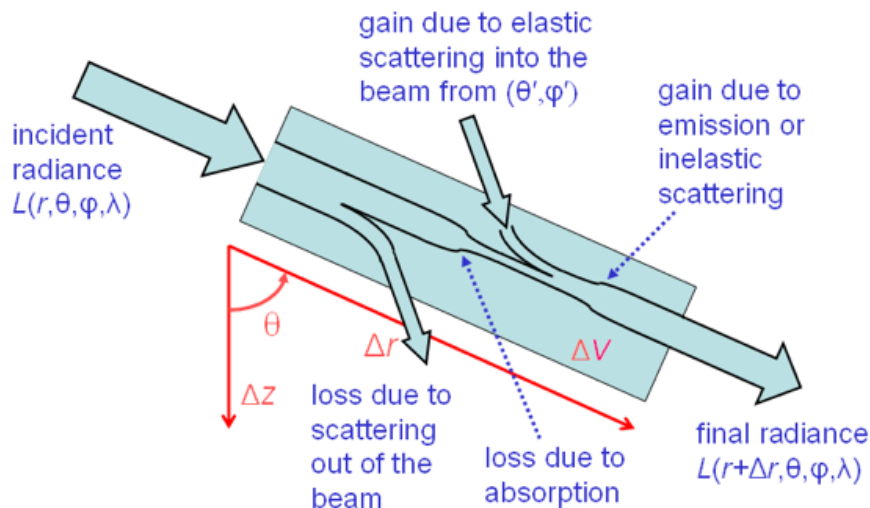


Abbildung 11.9.: Eine Betrachtung der Strahlungsflüsse in einem Medium zur Herleitung der STG [84]

Die Lösung der STG ist in den meisten Fällen analytisch nicht möglich. Bis auf triviale Vereinfachungen beispielsweise durch den Ausschluss der Streuung werden für die Lösung der STG

Näherungen und Annahmen benötigt. Eine gängige Näherung ist die sog. „single scattering approximation“ (SSA). Dabei schließt man die mehrfachen Streuprozesse aus. Eine weitere, oft verwendete Näherung der STG ist die Diffusionsapproximation (DA).

11.3.3 Diffusionsapproximation der STG

Die Diffusionsapproximation verwandelt die STG in eine mathematisch wesentlich einfachere Form. Die Diffusionsapproximation lässt sich analytisch lösen und erfordert relativ wenig Annahmen. Besonders gut ist die Näherung für Proben mit $\mu_a \ll \mu_s$. Die Diffusionsapproximation erfordert ein isotropes Strahlungsfeld. Aus diesem Grund ist die Diffusionsapproximation ungenau in der unmittelbaren Nähe der Strahlquelle oder nahe Oberflächen. Für dünne Proben ist eine isotrope Strahlung ebenfalls nicht immer gegeben. Die Dicke der Probe soll mindestens einige Durchschnittspropagationslängen (mean free path) betragen. Neben Monte-Carlo-basierten Lösung der STG stellt die Diffusionsapproximation eine viel verbreitete Alternative dar. Für die Herleitung der Diffusionsapproximation siehe [90].

11.3.4 Kubelka-Munk-Methode

Die, in der Papierforschung weit verbreitete, Methode zur Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Licht und Papier stellt das Kubelka-Munk-Modell [91] dar. Diese wurde ursprünglich für die Bestimmung optischer Eigenschaften von Farbanstrichen benutzt. Wegen ähnlicher geometrischer und struktureller Beschaffenheit ist das Modell u.a. für Papierproben geeignet.

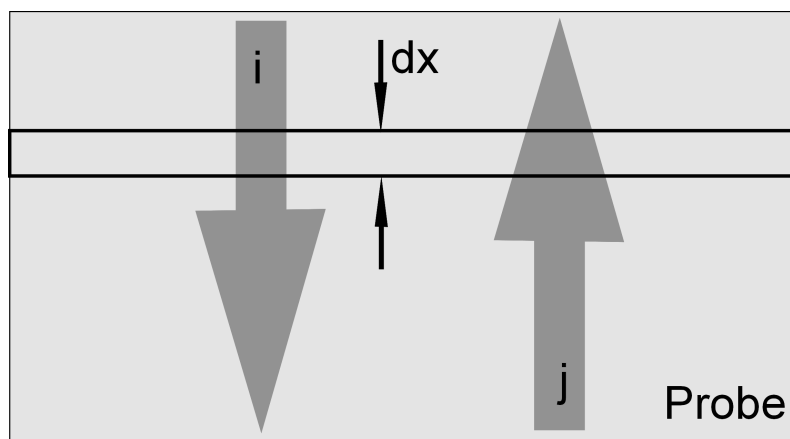


Abbildung 11.10.: Strahlungsflüsse im Kubelka-Munk-Modell

Das Kubelka-Munk-Modell basiert auf der Betrachtung von zwei entgegengesetzten, diffusen Photonenströmen i und j senkrecht zur Probenoberfläche (Abb. 11.10). Die Probe hat eine Dicke w und mit x wird der Abstand von der Probenrückseite bezeichnet [85]. Die Wechselwirkung der Photonen mit der Probenstruktur wird durch zwei phänomenologische Parameter, den Streukoeffizienten s und den Absorptionskoeffizienten k beschrieben. Dabei sind k und s zunächst keine physikalischen Größen, sondern empirisch ermittelte Modellparameter. Als Streuung werden im Kubelka-Munk-Formalismus nur rückwärtsgerichtete Streuvorgänge bezeichnet [92]. Wenn das Licht eine Infinitesimalschicht dx passiert, verändert sich die Intensität

der Ströme wegen Streuung und Absorption. Der Vorwärtsstrom verändert sich um $(s + k)idx$ und der Rückwärtsstrom um $(s + k)jdx$. Die beiden Photonenströme beeinflussen sich gegenseitig, sodass der weggestreute Anteil aus dem Strom i eine Zunahme des Stroms j darstellt und umgekehrt. Damit ergeben sich zwei gekoppelte Differenzialgleichungen [85]

$$-di = -(s + k)idx + sjdx \quad (11.13)$$

$$dj = -(s + k)jdx + sidx \quad (11.14)$$

Durch die Lösung des DGL Systems [93] ergeben sich einige für die Anwendung interessante Beziehungen. Dabei wird die Intensität der einfallenden Strahlung mit I bezeichnet. J ist der durch die Probe reflektierte Anteil der einfallenden Strahlung. Die Reflektivität ergibt sich daraus als $R = J/I$. Die erste Beziehung ermöglicht die Vermessung des Streukoeffizienten s .

$$s = \frac{1}{w(\frac{1}{R_\infty} - R_\infty)} \ln\left(\frac{(1 - R_0 R_\infty) R_\infty}{R_\infty - R_0}\right) \quad (11.15)$$

Dabei werden die Messgrößen R_0 , R_∞ und R_g benötigt. Die Größe R_0 ist die Reflektivität einer dünnen Probeneinzelschicht. R_∞ ist dagegen die Reflektivität eines quasi unendlich dicken Probenstapels. In Realität wird diese Bedingung erreicht, sobald der Probenhintergrund bei der Reflektivität der Probe keine Rolle mehr spielt. R_g ist die Reflektivität des Untergrunds. Für die Bestimmung des Absorptionskoeffizienten wird folgende Beziehung verwendet:

$$k = \frac{s(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (11.16)$$

Mit den beiden weiteren Gleichungen kann man in der umgekehrten Richtung die Reflektivitäten der Probe aus den bekannten Streu- und Absorptionskoeffizienten s und k bestimmen.

$$R_\infty = 1 + \frac{k}{s} - \sqrt{\left(\frac{k}{s}\right)^2 + 2\frac{k}{s}} \quad (11.17)$$

$$R_0 = \frac{R_\infty \exp(sw(\frac{1}{R_\infty} - R_\infty)) - R_\infty}{\exp(sw(\frac{1}{R_\infty} - R_\infty)) - R_\infty^2} \quad (11.18)$$

Das Kubelka-Munk-Modell erfordert die Erfüllung von einigen Bedingungen. Zum einen ist der Gültigkeitsbereich des Modells nur auf schwach absorbierende Strukturen beschränkt. Mit zunehmender Absorption wächst auch die physikalisch nicht begründete Kopplung zwischen s und k . Die Interpretation des Streu- und Absorptionskoeffizienten als Strukturparameter ist nicht immer richtig [85]. So wurde in einem Experiment eine Papierprobe mit und ohne Farbe untersucht [85]. Die eingefärbte Probe zeigte einen veränderten Streukoeffizienten im Vergleich zu der ungefärbten Probe. Dabei ist die Streuung ausschließlich auf die Struktureigenschaften der Probe zurückzuführen, welche sich bei der Verfärbung nicht ändern sollten. In [94] wurde vermutet, dass dieses Verhalten des Modells auf die nicht berücksichtigte Anisotropie der

Lichtstreuung zurückzuführen ist. Die isotrope Streuung ist zugleich die zweite wichtige Voraussetzung des Kubelka-Munk-Modells. Allerdings wurde in [95] gezeigt, dass die Einfachstreuung an einer Papierfaser nicht isotrop ist. Somit werden durch das Kubelka-Munk-Modell nicht alle physikalischen Eigenschaften der Lichtstreuung in der Papierstruktur berücksichtigt. Ferner erfordert das Kubelka-Munk-Modell diffuse Einfallstrahlung. Diese Bedingung erreicht man, wenn das Licht mittels einer Ulbrichtkugel in die Probe einkoppelt wird. Eine weitere Bedingung betrifft die Oberflächenbeschaffenheit der Probe. Diese darf keine gerichtete Reflexion aufweisen [96]. Dadurch wird beispielsweise die Untersuchung von Trocknungsprozessen mit anfänglich stark gerichteter Reflexion problematisch.

Die Streu- und Absorptionskoeffizienten s und k des Kubelka-Munk-Modells sind rein mathematisch und haben zunächst keine physikalische Bedeutung. In [97] wurden die Kubelka-Munk-Koeffizienten mit den klassischen Absorptions- und Streuquerschnitten σ_a und σ_s aus der STG verglichen. Dabei wurde festgestellt, dass der Absorptionskoeffizient k aus dem Kubelka-Munk-Modell im Falle einer isotropen Streuung mit schwacher Absorption dem Absorptionsquerschnitt σ_a entspricht. Der Kubelka-Munk-Streukoeffizient s ist dagegen über die Beziehung $s = (3/8)\sigma_s$ mit dem Streukoeffizient aus STG verbunden. Diese Abweichung entsteht durch die Definition von s als Streuung in die hintere Hemisphäre [92]. Dadurch wird die Vorwärtsstreuung nicht berücksichtigt.

11.3.5 Der Monte-Carlo-Ansatz

Am weitesten verbreitet für die Lösung der STG sind Monte-Carlo-Simulationen. Dabei handelt es sich um eine punktweise Auswertung des Modells mit statistisch verteilten Werten für die Eingangsparameter. Mit Hilfe von Monte-Carlo-Simulationen lässt sich die STG direkt lösen oder aber man erzeugt ein numerisches Modell der Probe, welches dann mit Monte-Carlo-Methoden ausgewertet wird. Die hohe Rechenleistung moderner PC Systeme ermöglicht eine detailgetreue Nachbildung der Probe. Dabei unterscheidet man zwischen zwei Ansätzen. Im ersten Ansatz versucht man die physikalischen Eigenschaften der Probe nachzubilden. Die Form der Probenbestandteile sowie die charakteristischen Abstände und Hohlräume werden detailgetreu modelliert. Anschließend lässt man die Probenstruktur mit den Photonen in einer Simulation wechselwirken. Im zweiten Ansatz bildet man lediglich die statistischen Eigenschaften der Probe nach. Dieser Ansatz impliziert eine zusätzliche Abstraktionsebene. Dadurch werden die mikroskopischen Parameter mit einer makroskopischen Wirkung adressiert. Der Monte-Carlo-Ansatz bietet eine theoretisch unbegrenzte Genauigkeit, was wiederum mit hoher Rechenzeit kompensiert wird. In dieser Arbeit wird für die Lösung der STG ebenfalls der Monte-Carlo-Ansatz gewählt. Im nächsten Kapitel folgt daher eine detaillierte Auseinandersetzung mit diesem Thema.

11.4 Monte-Carlo-Simulation

Der größte Teil der Messergebnisse in dieser Arbeit wurde mit Hilfe von einer Monte-Carlo-Simulation bearbeitet. Die verwendete Monte-Carlo-Simulation macht einen wesentlichen Anteil der Messdatenauswertung aus. Damit wurden die mikroskopischen Strukturparameter der Papierproben aus makroskopischen Messdaten ermittelt. In diesem Abschnitt wird die Monte-

Carlo-Methode vorgestellt und die verwendete Simulation erläutert. Anschließend folgt die Beschreibung der nichtlinearen Optimierung.

11.4.1 Einleitung

Der Monte-Carlo-Ansatz wurde erstmals durch Ulam und Metropolis [98] vorgestellt. Die Methode wurde verwendet, um die Zustandsgleichung von Materie unter extremen Bedingungen zu berechnen. Wegen der hohen Anzahl von Parametern ist es nicht möglich, das Problem analytisch zu lösen. Die Monte-Carlo-Methode basiert auf einer mehrfachen Durchführung eines zufälligen Prozesses. Bei einer geeigneten Gestaltung vom zufälligen Prozess entsprechen die Ausgangswahrscheinlichkeiten den gewünschten Größen einer untersuchten Gleichung oder eines physikalischen Problems. Die Modellierung der zufälligen Prozesse spielt bei der Monte-Carlo-Methode die zentrale Rolle. Dabei sind zwei Punkte besonders wichtig. Zum einen erfordert die mehrfache Durchführung der Zufallsprozesse eine geeignete Menge von Zufallszahlen. Die Qualität der Zufallszahlen hat große Auswirkungen auf die Aussagekraft vom Ergebnis der Monte-Carlo-Simulation. Bei einer numerischen Implementierung der Monte-Carlo-Methode gibt es zwei Möglichkeiten für die Erzeugung von Zufallszahlen. Die erste Möglichkeit Zufallszahlen hoher Güte zu erzeugen ist die Verwendung physikalischer Prozesse mit einer gewissen Wahrscheinlichkeitsverteilung der Messdaten. Die Messdaten werden von einem Detektor aufgenommen und über eine Schnittstelle an den PC übergeben. Ein Beispiel für eine solche Implementierung ist die Verwendung von Halbleiterlasern [99]. Bei gewisser Parameterkombination schwankt die Ausgangsintensität eines solchen Systems zufällig. Solche Geräte liefern Zufallszahlen sehr hoher Güte. Man muss jedoch sicherstellen, dass die Einflüsse der Umgebung das Modul nicht beeinflussen. Für viele Anwendungen werden große Mengen von Zufallszahlen in einer kurzen Zeit benötigt. Deswegen ist die Erzeugungsrate der Zufallszahlen ein weiterer wichtiger Parameter.

Die zweite Art Zufallszahlen zu erzeugen, ist die Verwendung eines numerischen Zufallszahlengenerators. In diesem Fall werden sog. Pseudozufallszahlen erzeugt. Der Pseudozufallszahlengenerator spannt einen sehr großen Parameterraum auf, sodass bei einer festgelegten Anfangsbedingung eine definierte Folge von Pseudozufallszahlen geliefert wird. Dabei liefert die gleiche Anfangsbedingung immer die gleiche Folge von Pseudozufallszahlen. Aufgrund der enormen Größe des Parameterraums beträgt die Periodizität der Zahlenfolge bei modernen Pseudozufallszahlengeneratoren (Bsp. Wichmann-Hill Generator) ca. $2 \cdot 78 \cdot 10^{13}$ [100]. Bei einem Verbrauch von 1000 Zufallszahlen pro Sekunde würde eine solche Sequenz sich erst nach 880 Jahren wiederholen [101].

Die Varianz der Ergebnisse ist der zweite Punkt, welcher bei der Gestaltung einer Monte-Carlo-Simulation besonders wichtig ist. Um die Varianz gering zu halten und die Aussagekraft der Ergebnisse zu erhöhen, gibt es mehrere Ansätze. Die einfachste Möglichkeit ist die Erhöhung der Menge von durchgeführten Zufallsprozessen. Dadurch sinkt die Varianz auf Kosten der Rechenzeit. Je nach Problemstellung ergeben sich weitere Möglichkeiten zur Varianzsenkung. In der verwendeten Monte-Carlo-Simulation wurde eine nennenswerte Varianzreduktion durch ein numerisches Konstrukt eines Photonenpakets erreicht [102].

Verglichen zu den anderen Möglichkeiten die STG zu lösen erfordert der Monte-Carlo-Ansatz

die meiste Zeit und den meisten Rechenaufwand. Aus diesem Grund gibt es viele Bestrebungen die Simulation zu optimieren. Es gibt mehrere Möglichkeiten eine Monte-Carlo-Simulation zu beschleunigen. Der triviale Ansatz ist die Verwendung von neuester und schnellster PC Hardware oder ganzer Rechencluster. Diese Möglichkeit ist mit hohen Kosten verbunden und liefert im Vergleich zu den anderen nicht die höchste Beschleunigung. Die zweite Möglichkeit eine Monte-Carlo-Simulation zu beschleunigen ist die Vereinfachung des physikalischen Modells. Dies geschieht auf Kosten der Genauigkeit der Ergebnisse. Die dritte Möglichkeit ist die Optimierung der im Programmcode verwendeten Funktionen. Aus der numerischen Perspektive erfordern unterschiedliche insbesondere mathematische Funktionen einen sehr unterschiedlichen Rechenaufwand. So ist die Auswertung der Logarithmus Funktion sehr rechenintensiv. Manche numerische Ausdrücke liefern das selbe Ergebnis unter der Verwendung unterschiedlicher mathematischer Funktionen. Um die Simulation schneller zu gestalten entscheidet man sich für die schnellere Funktion. Manchmal werden auch Näherungen verwendet (z.B. die Kleinwinkelnäherung). Die effizienteste Möglichkeit eine Monte-Carlo-Simulation zu beschleunigen ist die Anpassung vom Programmcode an die verwendete Rechenarchitektur. Normalerweise werden die einzelnen Zufallsprozesse unabhängig voneinander ausgeführt. Der Datenaustausch zwischen den einzelnen Prozessen ist selten notwendig. Dies ermöglicht eine hohe Parallelisierung der Simulation. Die passende Rechenarchitektur für hochgradig parallelisierbare Aufgaben liefern die Prozessoren auf den Grafikkarten. Diese sind darauf ausgelegt komplexe Berechnungen für mehrere Tausend Pixel gleichzeitig und mit einer hohen Geschwindigkeit durchzuführen. Der Befehlssatz der meisten Grafikprozessoren unterstützt die meisten mathematischen Funktionen. Die hohe Verbreitung der Grafikprozessoren und die damit verbundene Massenproduktion hat positive Auswirkungen auf den Kostenfaktor. Begünstigt durch diese Entwicklung finden die Grafikprozessoren mittlerweile eine hohe Verwendung im Bereich wissenschaftlicher Simulationen. Die in dieser Arbeit verwendete Monte-Carlo-Simulation ist auf Grafikprozessoren ausgelegt und wurde von [103], [104] entwickelt. Die Portierung des Programmcodes auf die Grafikprozessoren hat die Simulation um einige Größenordnungen beschleunigt [103], [104].

11.4.2 CUDAMCML Beschreibung

Die in dieser Arbeit verwendete Implementierung der Monte-Carlo-Simulation heisst CUDAMCML (Compute United Device Architecture Monte Carlo Modeling of Light Transport) und wurde von Alerstam et. al [103], [104] entwickelt. In diesem Abschnitt folgt nur eine grobe Beschreibung der Simulation. Es werden nur die für das Verständnis wichtigen Aspekte diskutiert. Für eine vollständige Beschreibung der Implementierung siehe [103], [104] und [102].

CUDAMCML basiert auf einer in der medizinischen Bildgebung weit verbreiteten Simulation MCML (Monte Carlo Modeling of Light Transport) entwickelt von Wang et. al. [102]. Zunächst wird das Grundschema der MCML Simulation beschrieben und anschließend werden die Modifikationen von CUDAMCML aufgelistet.

In MCML wird die Wechselwirkung zwischen den Photonen und der Probenstruktur nachgebildet (Abb. 11.11). Die Probe wird durch vier Strukturparameter und einen makroskopischen Parameter beschrieben. Der erste Strukturparameter ist der Absorptionskoeffizient μ_a . Dieser wird in cm^{-1} angegeben und bestimmt, wie oft ein Photon im Durchschnitt pro cm Länge ab-

sorbiert wird. Der zweite Strukturparameter ist der Streukoeffizient μ_s . Dieser wird ebenfalls in cm^{-1} gemessen und gibt an, wie oft ein Photon im Durchschnitt pro cm Länge gestreut wird. Der dritte Strukturparameter ist der Anisotropiefaktor g . Dieser gibt an, wie gerichtet die Streuung ist (siehe Abschnitt: Definition optischer Eigenschaften). Die in der Simulation verwendete Phasenfunktion ist die Heneye-Greenstein Funktion. Der letzte mikroskopische Parameter ist der Brechungsindex der Probe. Da Papier ein inhomogenes Material ist, wird für die numerischen Berechnungen meistens der sog. effektive Brechungsindex angegeben. Es gibt mehrere Möglichkeiten den effektiven Brechungsindex zu definieren. In der vorliegenden Arbeit wurde für den effektiven Brechungsindex der Wert 1.56 angenommen [105]. Der letzte Parameter ist die Probendicke. Diese wird in cm angegeben.

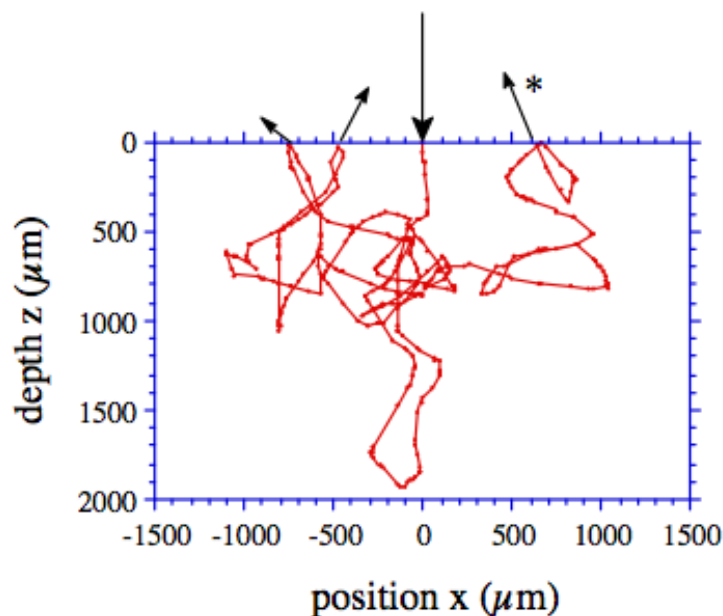


Abbildung 11.11.: Photonentrajektorien in einer Monte-Carlo-Simulation [106]

MCML erlaubt die Simulation optischer Prozesse an Proben mit mehreren Schichten. Dabei können die Schichten unterschiedliche Dicken, Brechungsindizes sowie Streu- und Absorptionskoeffizienten haben. In Fall von Papierproben wird diese Möglichkeit nicht benötigt.

MCML basiert auf einem in der Abbildung 11.12 dargestellten Schema [102]. In der Simulation werden sog. Photonenpakete verwendet. Jedem Photonenpaket wird am Anfang eine Photonenzahl z ($z = 1$) zugewiesen. Bei jeder Wechselwirkung mit der Probe wird die Photonenzahl entsprechend den Bedingungen reduziert. Das Konstrukt der Photonenpakete reduziert die Varianz, weil dadurch mehrere Photonentrajektorien quasi gleichzeitig verfolgt werden können. Zunächst wird ein Photonenpaket initialisiert. Die Position des neugeschaffenen Pakets ist meistens an der Probenoberfläche. Nach der Initialisierung des Photonenpakets wird die Strecke bis zur nächsten Wechselwirkung mit der Probenstruktur berechnet. Bei der Streckenberechnung bildet man eine gleichverteilte Zufallsvariable auf eine logarithmisch verteilte Zufallsvariable ab. Der Ausdruck für die Berechnung der Schrittweite s ist durch die Gleichung 11.19 gegeben.

$$s = -\frac{\ln(\xi)}{\mu_t} = -\frac{\ln(\xi)}{\mu_a + \mu_s} \quad (11.19)$$

Dabei ist ξ die gleichverteilte Zufallsvariable und μ_t die Summe aus μ_a und μ_s . Nach der Berechnung der Schrittweite s wird geprüft, ob die neue Position an der Probengrenze oder außerhalb der Probe liegt.

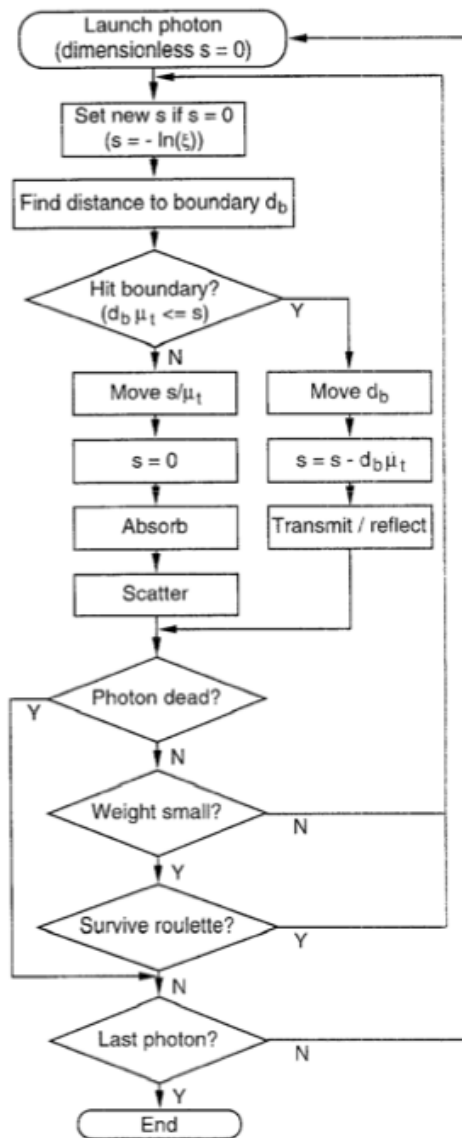


Abbildung 11.12.: MCML Schema [102]

Ist dies der Fall, wird das Photonenpaket durch das Gesetz von Snell zurück in die Probe reflektiert oder transmittiert. Wenn das Photonenpaket die Probe verlässt, wird der Ort des Austretens und die Austrittsrichtung gespeichert. Wenn die neue Position des Photonenpakets innerhalb der Probe liegt, wird das Photonenpaket einem Absorptions- und Streuvorgang unterzogen. Dabei erfährt jedes Photonenpaket während einer Wechselwirkung mit der Probe zuerst eine Absorption und danach eine Streuung. Die Stärke der Absorption und Streuung wird durch

die beiden Strukturparameter μ_a und μ_s definiert. Bei jeder Wechselwirkung mit der Struktur verringert sich die Photonenzahl eines Photonenpakets um einen bestimmten Betrag. Dieser Betrag ist proportional zu den Strukturparametern. Anschließend wird geprüft, ob das Photon die Probe verlassen hat. Wenn das nicht der Fall ist, wird die Photonenzahl geprüft. Unterschreitet die Photonenzahl eine vorher festgelegte Grenze, wird in einem zweiten Zufallsprozess („Russisches Roulette“) entschieden, ob das Photonenpaket für weitere Wechselwirkungen bereit steht oder terminiert wird. Das „Russisches Roulette“ Verfahren garantiert die Energieerhaltung und ermöglicht eine unkomplizierte Löschung der Photonenpakete [102].

CUDAMCML ist eine Portierung der MCML Simulation auf die GPU Architektur. Qualitativ liefern CUDAMCML und MCML die selben Ergebnisse. Ein genauer Vergleich ist in [103], [104] durchgeführt worden. Eine besondere Überarbeitung musste der Zufallszahlengenerator erfahren. Statt dem Standard ANSI C Zufallszahlengenerator aus MCML wurde in CUDAMCML das Verfahren Multiply with Carry (MWC) verwendet. Eine weitere wichtige Änderung im Vergleich zur MCML ist der nicht mehr vorhandene Determinismus der Ergebnisse. In MCML werden bei den gleichen Initialisierungsparametern des Zufallszahlengenerators immer die selben Ergebnisse produziert. In CUDAMCML können aus einem Satz der Parameter vom Zufallszahlengenerators viele unterschiedliche Ergebnisse entstehen. Dabei sind die Ergebnisse qualitativ gleich. Eine weitere wichtige Änderung betrifft die maximale Anzahl der Photonenpakete in einer Simulation. Diese ist in CUDAMCML auf $4 \cdot 10^9$ beschränkt. In dieser Arbeit wurde die Anzahl der Photonenpakete in einer Simulation auf 10^6 beschränkt. Diese Menge garantiert einerseits ausreichend geringe Varianz und hält die Rechenzeit im Rahmen.

Die beschriebene Monte-Carlo-Simulation CUDAMCML löst das Vorwärtsproblem, d.h. es werden bekannte Eingangsparameter eingesetzt und das Messergebnis vorhergesagt. Um das inverse Problem zu lösen, muss die Simulation um weitere Teile erweitert werden. Die Erweiterung nutzt eine Methode der nichtlinearen Optimierung und wird im nächsten Abschnitt erläutert.

11.5 Nichtlineare Optimierung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Bestimmung von mikroskopischen optischen Eigenschaften μ_a und μ_s von Papierproben während der Trocknung. Die in den früheren Kapiteln vorgestellten Messmethoden liefern makroskopische Messgrößen, wie z.B. die totale Transmission oder die totale Reflexion. Diese Messgrößen werden stark von den mikroskopischen Strukturparametern beeinflusst. Um aus den makroskopischen Messgrößen die mikroskopischen Strukturparameter μ_a und μ_s zu bestimmen, muss man das inverse Problem lösen. Die Monte-Carlo-Simulation eignet sich für die Lösung von Vorwärtsproblemen. Um die Monte-Carlo-Simulation als Werkzeug für die Lösung inverser Probleme nutzen zu können, muss man diese um die nichtlineare Optimierung erweitern.

Die Aufgabe besteht darin für eine Kombination aus gemessener totaler Transmission und totaler Reflexion (T_t, R_t) ein passendes Paar von mikroskopischen Strukturparametern (μ_a, μ_s) zu finden (Abb. 11.13). Die Monte-Carlo-Simulation lässt sich nicht invertieren. Aus diesem Grund erfolgt die Suche nach den passenden Parameterpaaren iterativ. Jeder Iterationsschritt besteht aus einer vorwärtsgerichteten Auswertung der Monte-Carlo-Simulation für ein bestimmtes Parameterpaar μ_a und μ_s . Die einfachste Möglichkeit ein passendes Paar zu finden, ist eine syste-

matische Abtastung des kompletten Parameterraums.

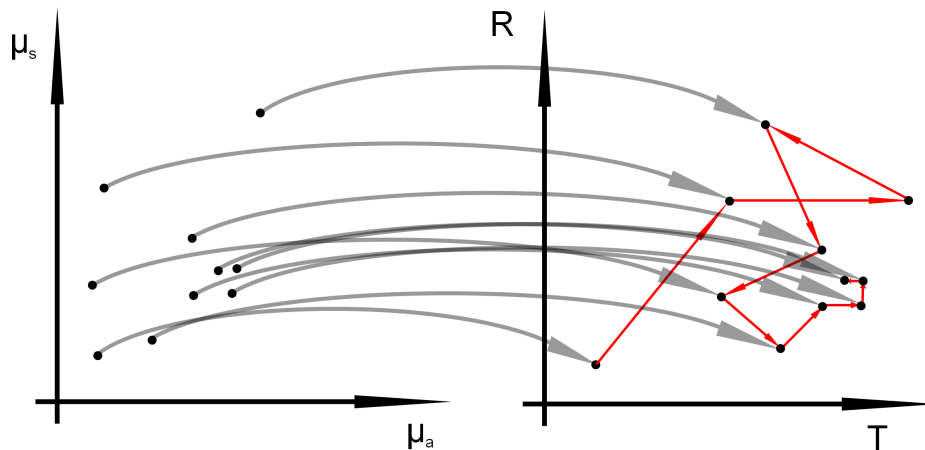


Abbildung 11.13.: Lösung des inversen Problems durch die nichtlineare Optimierung

Bei einer kleinen Maschengröße verbessert sich die Genauigkeit. Jedoch wächst die Rechenzeit bei diesem Ansatz sehr schnell an. Bei einer hohen Maschengröße wird die Rechenzeit geringer auf Kosten der Genauigkeit.

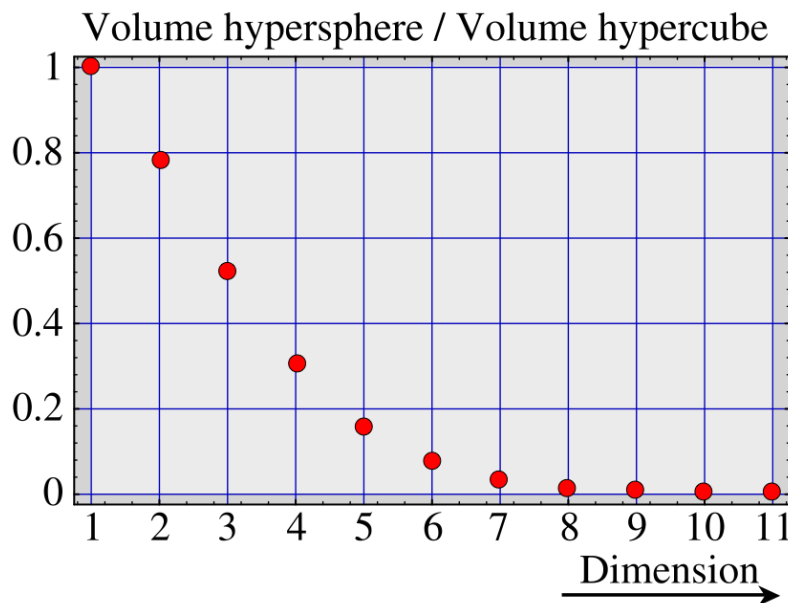


Abbildung 11.14.: Die Wahrscheinlichkeit eine Hypersphäre in einem Hyperquader zufällig zu treffen in Abhängigkeit der Dimension [87]

Eine weitere Möglichkeit für ein gegebenes Messergebnis ein passendes Strukturparameterpaar μ_a und μ_s zu finden ist eine zufällige Abtastung des Parameterraums. Jedoch haben die mehrdimensionalen Parameterräume eine extrem geringe Dichte [87] (Abb. 11.14). Aus diesem Grund ist es eine große Herausforderung in solchen Parameterräumen Bereiche mit einer hohen Punktedichte zu finden und während der Auswertung in diesen Bereichen zu bleiben. Abbildung 11.14 zeigt das Verhältnis zwischen dem Volumen einer Hypersphäre und dem Vo-

lumen eines Hyperquaders. Zu erkennen ist eine schnelle Abnahme von diesem Verhältnis mit wachsender Dimension. Dieses einfache, geometrische Beispiel zeigt, wie ineffizient der Ansatz des zufälligen Abtastens ist. Allerdings ist in manchen Fällen dieser Ansatz der einzige mögliche. Einige Verfahren für eine zufällige Abtastung des Parameterraums sind in [87] zusammengefasst.

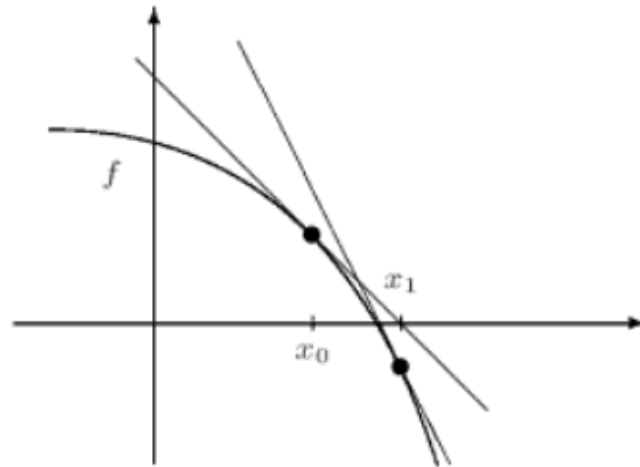


Abbildung 11.15.: Die Suche nach Nullstellen mit dem Newton Verfahren [107]

Eine viel effizientere Möglichkeit für die Suche nach den Strukturparametern ist die nichtlineare Optimierung. Damit bezeichnet man meist numerische Verfahren, welche sich schrittweise an den richtigen Wert annähern und dabei die Informationen aus den vorherigen Werten für die Bestimmung des aktuellen Wertes nutzen. Der einfachste Vertreter dieser Verfahrensklasse ist das Newton-Verfahren (Abb. 11.15). Ausgehend von einem Anfangswert wird die Nullstelle einer Gleichung asymptotisch angenähert. Dabei wertet man die Steigung der Funktion an der aktuellen Stelle aus und konstruiert daraus eine Tangente. Der Schnittpunkt der Tangente mit der x-Achse bildet die neue Näherungslösung der Gleichung. Mathematisch lässt sich die Iterationsvorschrift folgendermaßen formulieren:

$$x^{n+1} = x^n - \frac{f(x^n)}{f'(x^n)} \quad (11.20)$$

Bei den Verfahren für die nichtlineare Optimierung spielen zwei Aspekte eine wichtige Rolle. In den meisten Anwendungsgebieten der nichtlinearen Optimierung ist eine kurze Rechenzeit vorteilhaft. Die Konvergenzgeschwindigkeit des Verfahrens hat große Auswirkungen auf die Rechenzeit und ist ein wichtiges Unterscheidungsmerkmal unter den Verfahren. Das Newton Verfahren konvergiert quadratisch [107]. Die zweite wichtige Kenngröße für die Verfahren der nichtlinearen Optimierung ist der Konvergenzradius. Dieser definiert den Bereich um den Zielwert, in dem der Anfangswert für eine erfolgreiche Konvergenz liegen soll. Liegt der Anfangswert ausserhalb von diesem Bereich, liefert das Verfahren kein Ergebnis.

Das Newton Verfahren lässt sich relativ einfach auf mehrdimensionale Probleme ausweiten.

In dieser Arbeit wird das Newton Verfahren für 3 Dimensionen eingesetzt. Um die Iterationsvorschrift (Gl. 11.22) anzupassen wird die Ableitung der Funktion durch die Jacobimatrix J ersetzt.

$$x^{n+1} = x^n - J^{-1}f(x^n) \quad (11.21)$$

Die Teilung durch die abgeleitete Funktion entspricht dabei der Multiplikation mit der Inversen. Die Partialableitungen werden durch den Vorwärtsdifferenzenquotienten approximiert.

$$\frac{\partial F}{\partial x} \approx \frac{F(x+h) - F(x)}{h} \quad (11.22)$$

Die Berechnung der Jacobimatrix J ist sehr rechenintensiv. Bei zwei Variablen werden insgesamt drei Funktionsaufrufe pro Iterationsschritt benötigt. Jeder Funktionsaufruf ist ein kompletter Durchlauf einer Monte-Carlo-Simulation mit 10^6 Photonenpaketen. Aus diesem Grund wird versucht die Anzahl der Funktionsaufrufe zu reduzieren. Zu diesem Zweck gibt es mehrere Ansätze für eine numerische Näherung der Jacobimatrix J . In dieser Arbeit wird die Broyden Methode [108], [109], [110] zur Näherung der Jacobimatrix verwendet. Diese kommt mit nur einem Funktionsaufruf aus und wird durch den folgenden Ausdruck berechnet:

$$J_{k+1} \approx A_{k+1} = A_k + \frac{(y_k - A_k s_k)(s_k)^T}{(s_k)^T s_k} \quad (11.23)$$

$$s_k = x_{k+1} - x_k \quad (11.24)$$

$$y_k = f(x)_{k+1} - f(x)_k \quad (11.25)$$

11.6 Simulationsergebnisse

Eine systematische Erforschung des Ergebnisraums der Monte-Carlo-Simulation kann eine wertvolle Übersicht über die Abhängigkeiten der mikroskopischen Strukturparameter von den Messgrößen liefern. Eine solche Übersicht ist in den Abbildungen 11.16 und 11.17 dargestellt. Bei dem Ergebnis handelt es sich um eine numerische Auswertung einer künstlich erzeugten Messdatenmenge mit einer möglichst großen Abdeckung der Messparameter. Das Ziel dieser Auswertung ist die Untersuchung des Verhaltens der numerischen Auswertung bei realistischen Messwertpaaren. Aufgrund der hohen Rechenzeit wurde eine große Maschenweite gewählt. Die Schrittweite beträgt sowohl bei der totalen Transmission als auch bei der totalen Reflexion 0.05. Der Anisotropiefaktor beträgt 0.1. Die Bestimmung optischer Parameter für bestimmte Kombinationen totaler Transmission und totaler Reflexion wurde ausgelassen. Insbesondere die Kombinationen hoher Transmissions- und Reflexionswerte erfordert einen sehr hohen Rechenaufwand und ist im experimentellen Kontext eher unwahrscheinlich. Die Abbildung 11.16 zeigt die Abhängigkeit des Streukoeffizienten von der totalen Transmission und der totalen Reflexion. Zu erkennen ist dabei, dass eine Erhöhung der totalen Reflexion grundsätzlich eine

Folge der Erhöhung des Streukoeffizienten ist. Der Anstieg des Streukoeffizienten ist unabhängig vom Wert des Absorptionskoeffizienten stets monoton. Das Wachstum der totalen Transmission ist im Gegenteil eine Folge des Abfalls vom Streukoeffizienten. Bei kleinen Werten für die totale Reflexion erfolgt der Abfall langsam. Bei größeren Werten dagegen schnell. Der Verlauf des Absorptionskoeffizienten (Abb. 11.17) zeigt ein anderes Verhalten. Sowohl die Abnahme der totalen Transmission als auch die Abnahme der totalen Reflexion sind eine Folge vom steigenden Absorptionskoeffizienten. In dieser Hinsicht zeigt der Absorptionskoeffizient eine starke Symmetrie.

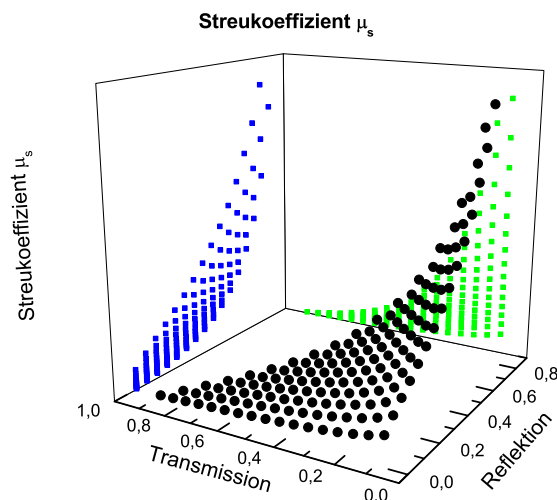


Abbildung 11.16.: Der simulierte Parameterraum des Streukoeffizienten μ_s

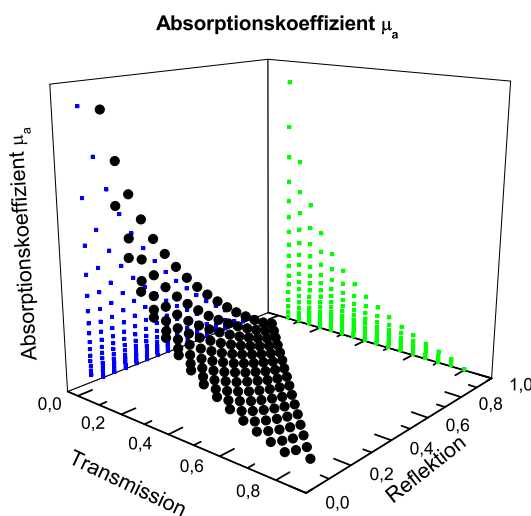


Abbildung 11.17.: Der simulierte Parameterraum des Absorptionskoeffizienten μ_a

Die Parameterflächen zeigen, dass es zwischen den Messwerten und den mikroskopischen Strukturparametern einen stetigen, funktionalen Zusammenhang gibt. Die Parameterflächen können so auch zur Auswertung der Messergebnisse hinzugezogen werden. Jedoch ergibt sich daraus eine relativ geringe Auflösung. Im Folgenden wurden die Strukturparameter iterativ bestimmt.

11.7 Messergebnisse und Diskussion

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der numerischen Auswertung präsentiert. Der Abschnitt ist in zwei Teile gegliedert. Der erste Teil gibt einen Überblick über die wellenzahlabhängige Streu- und Absorptionskoeffizienten von trockenen Proben. Der zweite Abschnitt beinhaltet die zeitabhängigen Verläufe von Streu- und Absorptionskoeffizienten während der Trocknung.

11.7.1 Optische Eigenschaften trockener Proben

Die optischen Eigenschaften trockener Proben wurden in zwei Schritten bestimmt. Am Anfang wurden zwei Messungen mit Hilfe der Ulbrichtkugel gemacht. Dabei wurde die totale Transmission und die totale Reflexion der Probe im mittelinfraroten Spektralbereich aufgenommen. Im zweiten Schritt wurden die Messdaten kombiniert und in einer iterativen, Monte-Carlo-basierten, numerischen Auswertung prozessiert. Wegen dem hohen Rechenaufwand und der damit verbundenen Zeit wurde nicht jedes Paar von Messwerten ausgewertet. Der spektrale Abstand zwischen den einzelnen Mess- bzw. Simulationspunkten beträgt ca. 10 cm^{-1} . Trotz dieser Einschränkung liegt der zeitliche Aufwand für die Auswertung einer kompletten Messung von einer Probe im Bereich von ca. 4 Stunden. Die physikalischen Zusammenhänge lassen sich trotz dieser geringeren Auflösung gut erkennen.

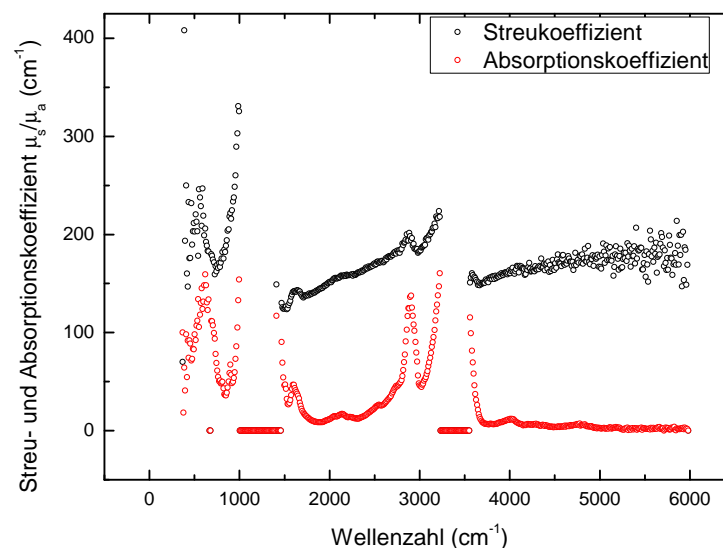


Abbildung 11.18.: Streukoeffizient μ_s und Absorptionskoeffizient μ_a einer Probe aus Holzstoff (Flächengewicht 25 g/m^2)

In Abbildung 11.18 sieht man die Ergebnisse der numerischen Auswertung der Messergebnisse (die Messergebnisse sind im Kapitel 10 „Ulbrichtkugel-Messungen im MIR“ ausführlich

beschrieben) für eine trockene Probe aus Holzstoff (Flächengewicht 25 g/m^2). Aufgetragen ist der Absorptionskoeffizient und der Streukoeffizient in Abhängigkeit der Wellenzahl. Der Graph kann in drei Abschnitte unterteilt werden. Der erste Abschnitt verläuft von 500 cm^{-1} bis ca. 1500 cm^{-1} . Sowohl der Streukoeffizient als auch der Absorptionskoeffizient haben qualitativ einen ähnlichen Verlauf. Aufgrund des hohen Rauschniveaus der Messwerte sind die ermittelten Parameter ebenfalls stark verrauscht. Am Ende des ersten Abschnitts (bei 1500 cm^{-1}) liegen beide Größen bei 0. Die Ursache hierfür ist ein schlechtes Konvergenzverhalten der numerischen Methode bei zu kleinen Messwerten. Gerade in diesem Bereich liegen sowohl die totale Transmission als auch die totale Reflexion unter 5 Prozent. Um die Rechenzeit bei schlechtem Konvergenzverhalten nicht unnötig zu verlängern, wurde die Simulation ab einer gewissen maximalen Dauer des Iterationsschritts unterbrochen und als Ergebnis für beide Parameter eine Null eingetragen. Der zweite Abschnitt verläuft von ca. 1500 cm^{-1} bis ca. 3500 cm^{-1} . In diesem Abschnitt folgt der Absorptionskoeffizient qualitativ dem Verlauf der totalen Transmission und der totalen Reflexion (siehe Kapitel 10 „Ulbrichtkugel-Messungen im MIR“). Dies ist ein gutes Indiz für eine gute Übereinstimmung zwischen dem numerischen Modell und der Realität. Der Absorptionskoeffizient soll mit dem Absorptionsverlauf korrelieren.

Der Streukoeffizient verläuft monoton mit einer positiven Steigung in Richtung wachsender Wellenzahlen. Aus dem Verlauf des effektiven Streukoeffizienten lassen sich jedoch die Absorptionspeaks erkennen. Dies ist ein Indiz dafür, dass die beiden Größen nicht linear unabhängig sind. Der steigende Verlauf kann zwei Ursachen haben. Zum einen wächst mit steigender Wellenzahl der Streuquerschnitt an. Dies hat einen steigenden effektiven Streukoeffizienten zur Folge. Eine weitere Ursache für den steigenden effektiven Streukoeffizienten ist die entsprechende Porengrößenverteilung (siehe Kapitel „Bestimmung der Porengrößenverteilung von Papierproben“).

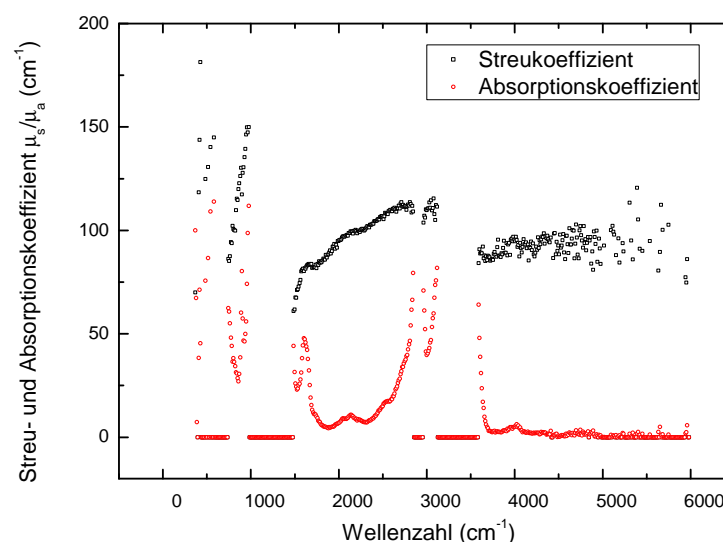


Abbildung 11.19.: Streukoeffizient μ_s und Absorptionskoeffizient μ_a einer Probe aus Linsenreinigungspapier

Der dritte Abschnitt verläuft von ca. 3500 cm^{-1} bis ca. 6000 cm^{-1} . In diesem Abschnitt ist ebenfalls ein leicht steigender Streukoeffizient zu erkennen. Der Absorptionskoeffizient folgt

dem Verlauf der Messwerte. Im gesamten Verlauf erreicht der Streukoeffizient Werte zwischen 120 cm^{-1} bis ca. 320 cm^{-1} . Der Absorptionskoeffizient liegt im Bereich zwischen 0 cm^{-1} und 160 cm^{-1} . Ab ca. 4000 cm^{-1} nimmt das Rauschen des effektiven Streukoeffizienten stetig zu. Das Rauschen des Absorptionskoeffizienten bleibt dagegen bis zum Ende des Messbereichs relativ niedrig.

In Abbildung 11.19 sind die wellenzahlabhängigen Streu- und Absorptionskoeffizienten einer weiteren Probe dargestellt. Bei dieser handelt es sich um die dünnste Probe aus Linsenreinigungspapier. Die drei Bereiche sind ebenfalls vorhanden. Allerdings erkennt man einen viel geringeren Streukoeffizienten und ebenfalls einen viel geringeren Absorptionskoeffizienten. Dies ist auf das geringe Flächengewicht der Probe zurückzuführen. Der effektive Streukoeffizient verläuft im Bereich zwischen 50 cm^{-1} und 150 cm^{-1} .

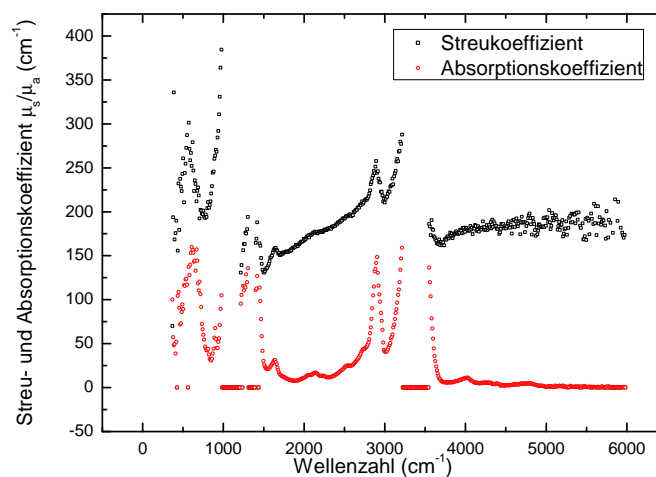


Abbildung 11.20.: Streukoeffizient μ_s und Absorptionskoeffizient μ_a einer Probe aus gebleichtem Kiefern (Flächengewicht 25 g/m^2)

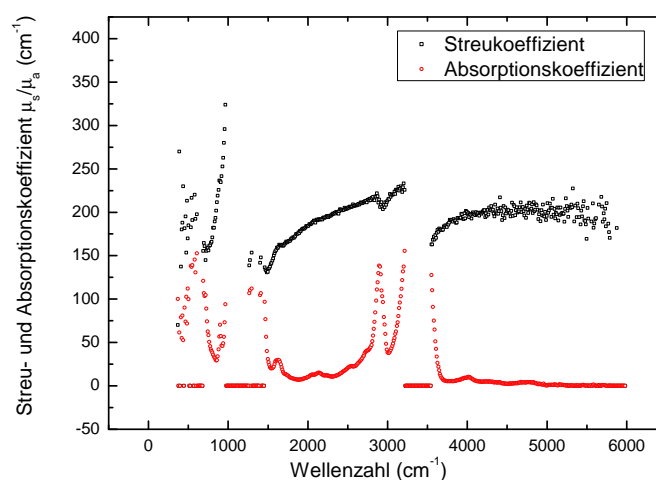


Abbildung 11.21.: Streukoeffizient μ_s und Absorptionskoeffizient μ_a einer Probe aus gebleichtem Buchensulfit (Flächengewicht 25 g/m^2)

Der Absorptionskoeffizient verläuft im Bereich zwischen 0 cm^{-1} und 100 cm^{-1} . Die Steigungen des effektiven Absorptionskoeffizienten im zweiten und dritten Abschnitt fallen geringer aus als bei der Probe aus Holzstoff. Dies kann ein Indiz dafür sein, dass die Größenverteilung der Strukturen in der Linsenreinigungspapierprobe gleichmäßiger ist als in der Probe aus Holzstoff.

Die Abbildungen 11.20 und 11.21 zeigen die optischen Parameter einer Probe aus gebleichtem Kiefern sowie einer Probe aus gebleichtem Buchensulfit. Beide Proben haben ein Flächengewicht von 25 g/m^2 . Die Absorptionskoeffizienten von beiden Proben haben einen sowohl qualitativ als auch quantitativ ähnlichen Verlauf. Der maximale Absorptionskoeffizient liegt bei ca. 150 cm^{-1} . Die Verläufe des Streukoeffizienten sind qualitativ unterschiedlich.

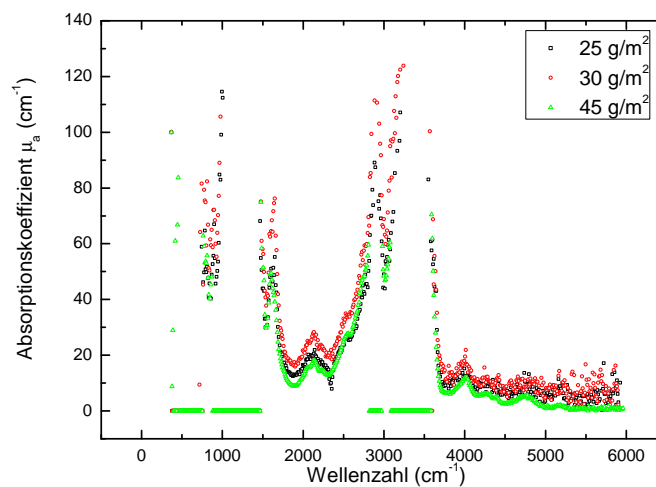


Abbildung 11.22.: Absorptionskoeffizient μ_a von drei Proben aus Kiefernulfat mit variablem Flächengewicht

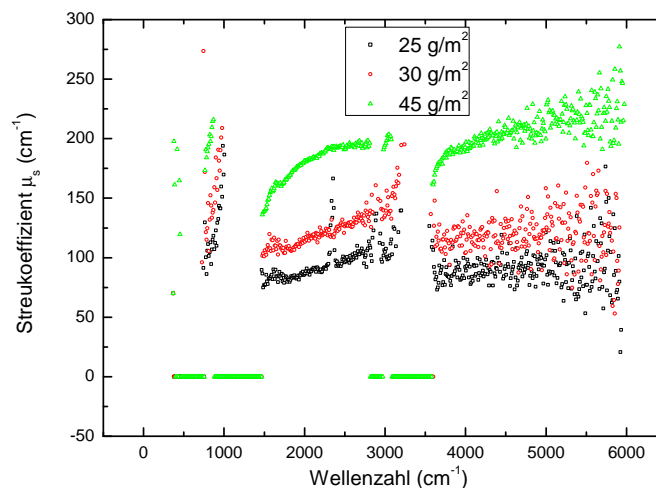


Abbildung 11.23.: Streukoeffizient μ_s von drei Proben aus Kiefernulfat mit variablem Flächengewicht

Bei der Probe aus gebleichtem Kiefern verläuft der effektive Streukoeffizient zwischen ca. 1500 cm^{-1} und 3000 cm^{-1} annähernd linear. Im Vergleich dazu ist der Verlauf des effektiven

Streukoeffizienten bei der Probe aus gebleichtem Buchensulfit im selben Bereich leicht konkav. Die Maximalwerte unterscheiden sich ebenfalls. Bei der Probe aus gebleichtem Kiefern liegt der maximale Streukoeffizient bei ca. 250 cm^{-1} . Die Probe aus gebleichtem Buchensulfit erreicht einen maximalen Streukoeffizienten von ca. 220 cm^{-1} . Im dritten Abschnitt haben die Absorptionskoeffizienten beider Proben ebenfalls einen ähnlichen Verlauf. Die Streukoeffizienten zeigen auch im dritten Abschnitt qualitative Unterschiede. Der Streukoeffizient der Probe aus gebleichtem Kiefern zeigt einen leicht konkaven Anstieg. Im Vergleich dazu zeigt der Streukoeffizient der Probe aus gebleichtem Buchensulfit einen viel stärker gekrümmten Anstieg.

In einer weiteren Messreihe wurden Proben aus demselben Material, jedoch mit unterschiedlichem Flächengewicht vermessen. Dabei sind vor allem die Strukturunterschiede interessant, welche durch das wachsende Flächengewicht entstehen. Die drei Proben aus ungebleichtem Kiefernulfat haben ein Flächengewicht von 25 g/m^2 , 30 g/m^2 und 45 g/m^2 . Die optischen Parameter sind in den Abbildungen 11.22 und 11.23 dargestellt. Der Absorptionskoeffizient von allen drei Proben hat einen ähnlichen Verlauf. Insbesondere im zweiten Wellenzahlbereich ist zu erkennen, dass die Form der Absorptionspeaks bis auf einen vertikalen Versatz bei allen drei Proben identisch ist. Die markantesten Absorptionsmaxima sind bei 3300 cm^{-1} (Wasser), sowie zwischen 500 cm^{-1} und 1500 cm^{-1} (Cellulose, Hemicellulose, Lignin). Der maximale Absorptionskoeffizient von allen drei Proben liegt bei ca. 120 cm^{-1} . Das Rauschen nimmt mit dem steigenden Flächengewicht der Proben deutlich ab. Die Ursache für ein hohes Rauschniveau bei dünnen Proben ist ein relativ großer Anteil von nicht gestreuten Photonen im Transmissionsignal. Solche Photonen transportieren keinerlei Informationen über die Probenstruktur. Auf der anderen Seite sinkt in einer dünnen Probe die Anzahl mehrfach gestreuter Photonen ab. Die Intensität der Wechselwirkung des Signals mit der Probe nimmt ab, wodurch das Rauschen zunimmt. Aus dieser Perspektive gibt es daher ein optimales Flächengewicht, welches ein niedriges Rauschniveau und gleichzeitig eine hohe Transmission bzw. Reflexion bietet.

Der Verlauf der Streukoeffizienten der drei Proben ist in der Abbildung 11.23 dargestellt. Bei dieser Größe sind die Unterschiede zwischen den Proben stärker ausgeprägt. So weist die Probe aus Kiefernulfat mit dem geringsten Flächengewicht (25 g/m^2) den geringsten Streukoeffizienten über den ganzen spektralen Bereich auf. Die Probe aus Kiefernulfat mit dem höchsten Flächengewicht hingegen zeigt den höchsten Streukoeffizienten über den kompletten spektralen Bereich. Die Verlaufsform des Streukoeffizienten im zweiten Abschnitt unterscheidet sich ebenfalls zwischen den einzelnen Proben. Die Proben mit einem Flächengewicht von 25 g/m^2 sowie 30 g/m^2 zeigen einen annähernd linearen Anstieg. Im Gegenteil dazu zeigt der Streukoeffizient der Probe mit einem Flächengewicht von 45 g/m^2 einen leicht konkaven Anstieg. Im dritten spektralen Abschnitt bleibt die Konstellation aus dem zweiten Abschnitt erhalten.

Der qualitative Unterschied zwischen den Verläufen des Streukoeffizienten der einzelnen Proben legt die Vermutung nahe, dass die Papierstruktur sich während der Produktion je nach Flächengewicht unterschiedlich entwickelt. Die optischen Eigenschaften von den Proben mit dem Flächengewicht von 25 g/m^2 und 30 g/m^2 liegen dabei nahe beieinander. Die Probe mit einem Flächengewicht von 45 g/m^2 streut dagegen deutlich mehr pro Volumeneinheit.

Um das Verhalten vom Monte-Carlo-basierten Algorithmus besser zu verstehen, wurde eine weitere Messreihe mit überlagerten Proben aufgenommen. Dabei war das Ziel der Messung

zu verstehen, wie sich die Probendicke auf die Messergebnisse auswirkt. In Abbildung 11.24 sind drei Verläufe vom Streukoeffizienten einer Probe aus Holzstoff aufgetragen. Der erste Verlauf (schwarz) repräsentiert die einlagige Probe. Der zweite und dritte Verlauf zeigen den effektiven Streukoeffizienten der jeweils zwei- und dreilagigen Probe.

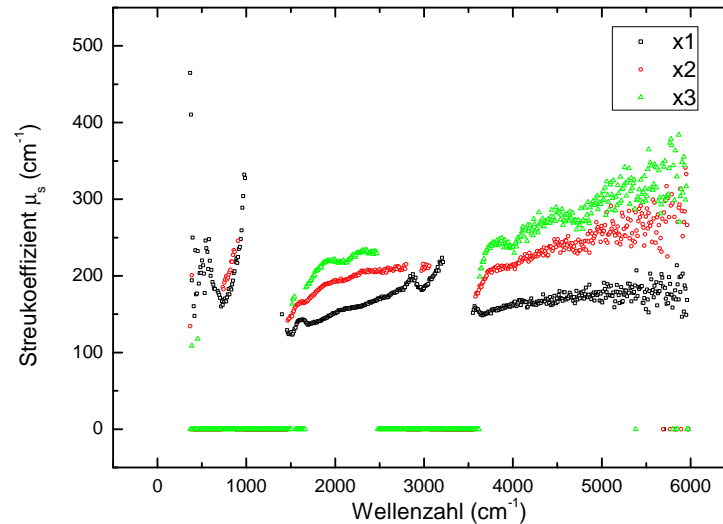


Abbildung 11.24.: Streukoeffizient μ_s von aus mehreren Schichten zusammengesetzten Papierproben aus Holzstoff (Flächengewicht 25 g/m^2)

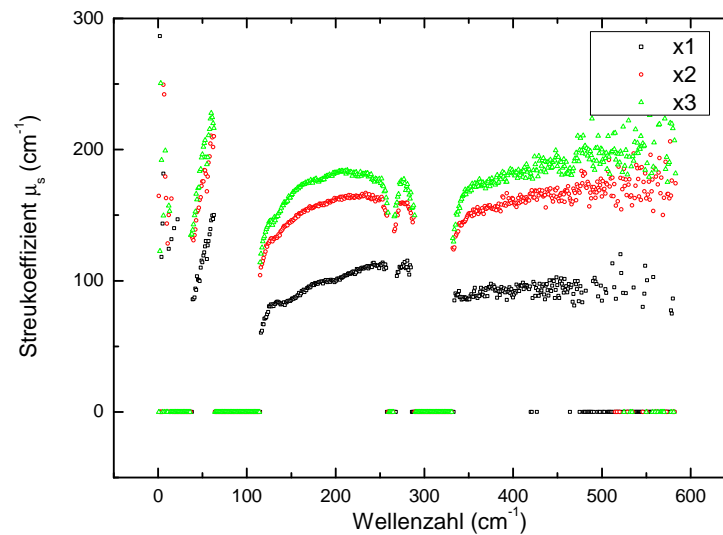


Abbildung 11.25.: Streukoeffizient μ_s von aus mehreren Schichten zusammengesetzten Papierproben aus Linsenreinigungspapier

Zu erkennen ist ein qualitativ ähnliches Verhalten, wie in der Messung von Proben mit unterschiedlichem Flächengewicht. Die einlagige und die zweilagige Probe zeigen einen annähernd linearen Verlauf im zweiten Abschnitt. Die dreilagige Probe zeigt einen leicht konkaven Anstieg. Erwartet wurde ein identischer Verlauf für alle drei Probentypen. Allerdings wird durch die Probenüberlagerung ein systematischer Fehler erzeugt, da die Proben keinen flächendeckenden Kontakt haben und dadurch Hohlräume entstehen. In den Hohlräumen haben Photonen

wesentlich längere freie Propagationslängen, was sich auf den Mittelwert des Streu- und Absorptionskoeffizienten stark auswirkt. Die Messung mit mehrlagigen Proben zeigt, dass die mit Hilfe der numerischen Auswertung gewonnenen, optischen Eigenschaften der selben Probe auch von der Probendicke abhängen können. Dies ist eine offensichtliche Schwäche der verwendeten numerischen Auswertungsmethode.

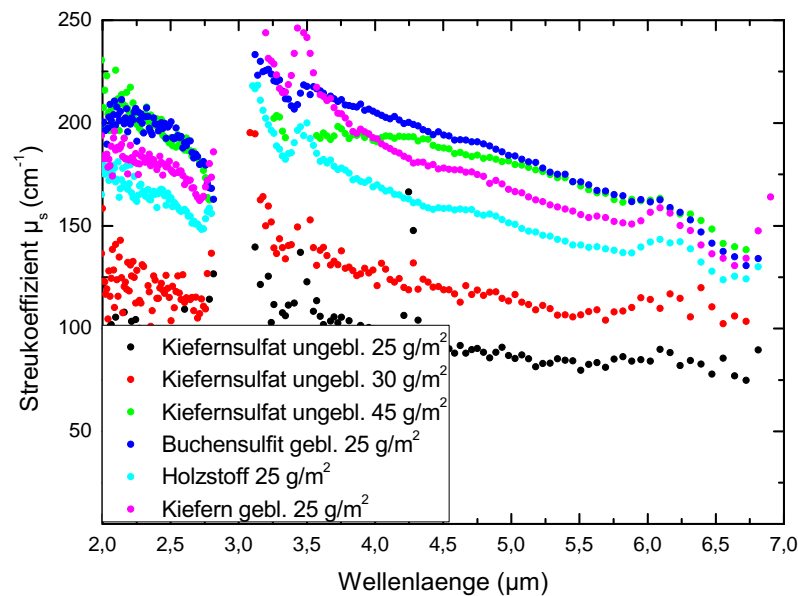


Abbildung 11.26.: Vergleich wellenlängenabhängiger Streukoeffizienten μ_s sämtlicher Papierproben

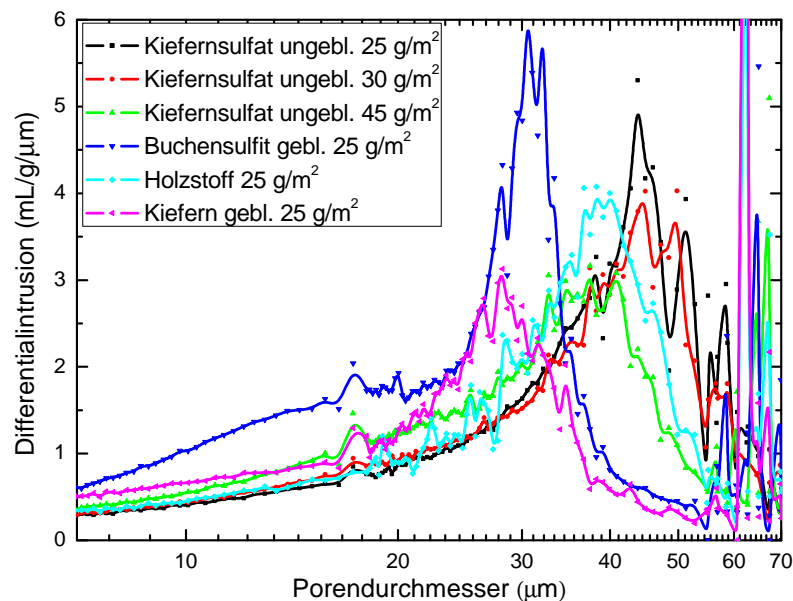


Abbildung 11.27.: Vergleich der Porengrößenverteilungen sämtlicher Papierproben

In einer Messung mit einem Quecksilberporosimeter wurden die Porengrößenverteilungen einzelner Proben ermittelt (siehe Kapitel „Bestimmung der Porengrößenverteilung von Papier-

proben“). Dabei stellte sich heraus, dass die Proben eine deutlich unterschiedliche Porengrößenverteilung aufweisen. Vergleicht man die Verläufe der Porengrößenverteilungen einzelner Proben (Abb. 11.27) mit den Verläufen der entsprechenden Streukoeffizienten (Abb. 11.26), so stellt man fest, dass im Bereich von ca. $18\ \mu\text{m}$ im Porosimetriediagramm bzw. nahe $4.5\ \mu\text{m}$ im optischen Diagramm (die Verläufe des Streukoeffizienten wurden zu besserer Vergleichbarkeit über die Wellenlänge λ aufgetragen) qualitative Ähnlichkeiten zwischen den Messergebnissen vorhanden sind. Bei der Interpretation der Ähnlichkeiten zwischen den beiden Diagrammen müssen einige Aspekte berücksichtigt werden. Zum einen kann die Skalierung der beiden Graphen große Unterschiede aufweisen. So kann ein schmaler Bereich in einem Graphen auf einen breiten Bereich im anderen Graphen abgebildet werden. Zum anderen sind die absoluten Werte der Porengrößen systematisch zu hoch. Das liegt daran, dass das Quecksilber die Probe mit steigendem Druck verformt. Im Falle einer verformbaren Pore ist ein geringerer Druck notwendig um Quecksilber in diese Pore hineinzupressen, was die Pore effektiv größer erscheinen lässt. Ferner gilt der Zusammenhang, dass die stärkste Streuung bei Wellenlängen in der Größenordnung der typischen streuenden Struktur auftritt. Schließlich schränkt der Einfluss des Absorptionskoeffizienten μ_a auf den Streukoeffizienten μ_s in den Bereichen hoher Absorption die auswertbaren Bereiche zusätzlich ein.

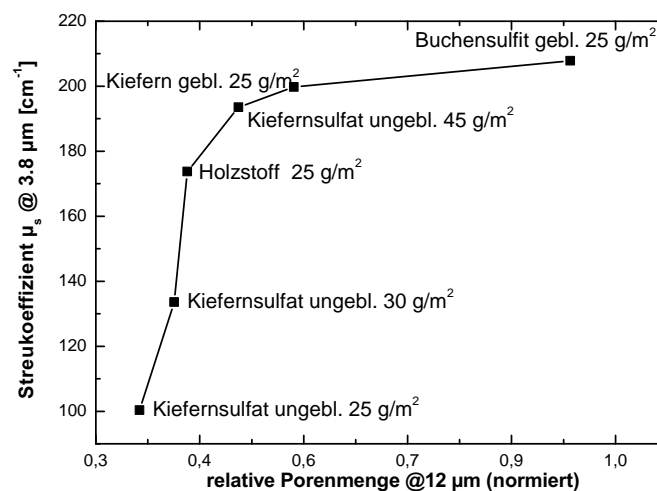


Abbildung 11.28.: Streukoeffizient μ_s bei $3,8\ \mu\text{m}$ in Abhängigkeit von der Porösität der Probe bei $12\ \mu\text{m}$

Der Vergleich der beiden Graphen liefert einige Erklärungen zum Verhalten des Streukoeffizienten μ_s . So zeigt die Probe mit der höchsten Porenmenge im Bereich bis ca. $40\ \mu\text{m}$ den größten Streukoeffizienten (Probe aus Buchensulfite mit dem Flächengewicht $25\ \text{g}/\text{m}^2$). Die Proben mit der geringsten Porenmenge (Kiefernulfat $25\ \text{g}/\text{m}^2$ und $30\ \text{g}/\text{m}^2$) haben dagegen den kleinsten Streukoeffizienten. Ferner existieren Bereiche, in denen die Signalamplitudenreihenfolgen in den beiden Graphen weitestgehend übereinstimmen. Im ersten solchen Bereich liegt die Porengröße zwischen $7\ \mu\text{m}$ und $13\ \mu\text{m}$ und die Wellenlänge zwischen $3.6\ \mu\text{m}$ und $4.0\ \mu\text{m}$. Der zweite Bereich hoher Übereinstimmung ist durch die Porengröße zwischen $13\ \mu\text{m}$ und $20\ \mu\text{m}$ und die Wellenlänge zwischen $4.0\ \mu\text{m}$ und $6.0\ \mu\text{m}$ gekennzeichnet. Im dritten Bereich liegt die Porengröße zwischen $20\ \mu\text{m}$ und $26\ \mu\text{m}$ und die Wellenlänge zwischen $6.0\ \mu\text{m}$ und $6.5\ \mu\text{m}$. Die relativen Verläufe der Signale weisen in diesen Bereichen große qualitative Ähnlichkeiten auf.

Wenn man in den Bereichen hoher Übereinstimmung die Werte der Porengröße über die Werte der Wellenlänge aufträgt (Abbildung 11.28), erkennt man einen proportionalen Zusammenhang dieser Größen für unterschiedliche Proben. Dies bestätigt den hohen Einfluss der Porösität der Probe auf den optischen Streukoeffizienten μ_s im mittelinfraroten Spektralbereich. Dieser Zusammenhang liefert zusätzlich eine Erklärung des zeitlichen Verlaufs des Streukoeffizienten während der Trocknung. Die Veränderungen des Streukoeffizienten im Verlauf der Trocknung hängen folglich stark mit der Veränderung der effektiven Porengröße zusammen. Somit ist es mit der vorgestellten Messmethode möglich sowohl die chemischen als auch die physikalischen Veränderungen in der Probe im Verlauf der Trocknung gleichzeitig zu verfolgen.

Die gute qualitative Übereinstimmung zwischen den optisch gewonnenen Daten und den Daten der Quecksilberporosimetrie bestätigt die starke Abhängigkeit des Streukoeffizienten μ_s von der Porengrößenverteilung der Probe. Die Höhe des Streukoeffizienten μ_s im mittelinfraroten Spektralbereich ist proportional zu der Porösität der Probenstruktur. Die optische Messmethode bildet im Porengrößenbereich zwischen $5\ \mu m$ und $35\ \mu m$ die selben Eigenschaften der Probe ab, wie die Quecksilber-basierte Messmethode. Am besten gelingt die Bestimmung des Streukoeffizienten μ_s in den absorptionsfreien Bereichen des Spektrums. In den Bereichen starker Absorption ist die Bestimmung dagegen umständlich bzw. mit dieser Methode nicht möglich. Neben den absoluten Werten für μ_s und μ_a beinhalten die Formen der Signalverläufe insbesondere des Streukoeffizienten μ_s weitere Informationen über die Probenstruktur. Anhand dieser Steigungsverläufe ist eine qualitative Aussage über die Porengrößenverteilung in der Probe möglich.

Die Messung der trockenen Proben hat gezeigt, dass die Strukturmerkmale der Probe im Mittelinfraroten auf den Streukoeffizienten abgebildet werden. Dabei wird die Lichtstreuung hauptsächlich durch die Poren in Papier verursacht. In einer Untersuchung von [111] wurde diese Vermutung bestätigt. Die für die Lichtstreuung entscheidende Größe ist die Porengrößenverteilung. Für viele Papiersorten existiert ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen der Porengrößenverteilung und dem Streukoeffizienten [111]. Dabei ist die Streuung am stärksten, wenn die Wellenlänge des Lichtes in der Größenordnung der Porengröße ist.

11.7.2 Optische Eigenschaften von Proben während der Trocknung

Eine weitere Messreihe beschäftigt sich nun mit den Strukturveränderungen in der Probe während der Trocknung. Diverse Trocknungsmethoden haben starke Auswirkungen auf die Papierstruktur. Die Trocknungsprozesse verändern sowohl die Abstände zwischen den Fasern, als auch die Faserform und Struktur (siehe Kapitel „Trocknungsprozesse in Papier“). All dies hat direkte Auswirkungen auf die optischen Eigenschaften von Papier. Durch einen engeren Kontakt der Fasern werden die Photonen stärker gestreut. Die Form der Fasern hat Auswirkungen auf die Winkelabhängigkeit der Streuung. Um die Veränderung der Papierstruktur zu verfolgen, eignet sich die Methode der Bestimmung von optischen Parametern sehr gut. Durch diese Methode werden sämtliche Strukturgrößen über den entsprechenden Spektralbereich simultan erreicht. Die Messung erfolgt kontaktlos und die Wechselwirkung mit der Probe ist kaum vorhanden (abgesehen von der Beschleunigung der Trocknungsprozesse durch den zusätzlichen Zufuhr von Wärme).

Ein typischer zeitlicher Verlauf von Absorptionskoeffizienten μ_a und Streukoeffizienten μ_s während der Trocknung ist in der Abbildung 11.29 vorgestellt. Die Messung erfolgte an einer Probe aus Holzstoff (Flächengewicht 25 g/m^2). Die Messdauer beträgt 2 Stunden. Die zeitliche Auflösung beträgt 7 Sekunden. Der Absorptionskoeffizient verändert sich zwischen ca. 125 cm^{-1} und ca. 27 cm^{-1} . Der dynamische Bereich des Streukoeffizienten ist zwischen ca. 275 cm^{-1} und 150 cm^{-1} . Die Verläufe von μ_a und μ_s sind qualitativ unterschiedlich.

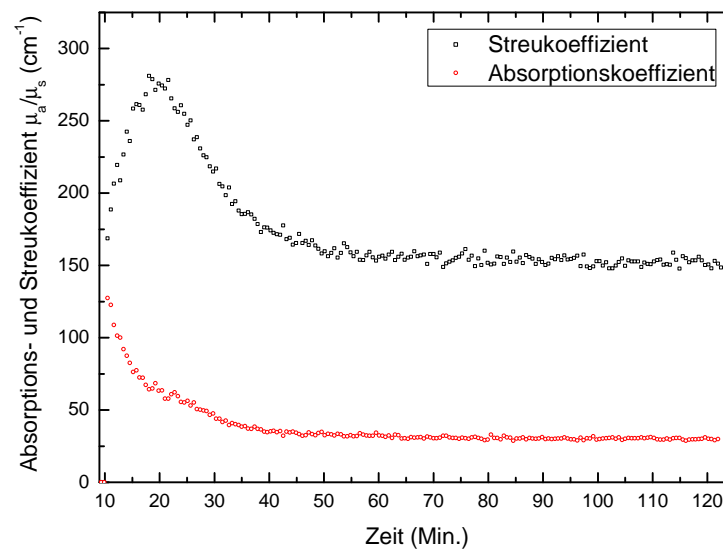


Abbildung 11.29.: Typischer zeitlicher Verlauf des Streukoeffizienten μ_s und des Absorptionskoeffizienten μ_a einer Probe aus Holzstoff (Flächengewicht 25 g/m^2) während der Trocknung

Während der Absorptionskoeffizient einen streng monotonen Verlauf aufweist, zeigt der Verlauf des Streukoeffizienten ein ausgeprägtes Maximum (nach ca. 20 Minuten). Der Verlauf von μ_a stimmt mit den Erwartungen überein. Der Wassertransport durch die Kapillarkräfte und Verdampfung verursacht die Abnahme des Wassergehaltes in der Probe. Da das Wasser die Absorption am stärksten beeinflusst, nimmt μ_a proportional zum Wassergehalt ab (siehe Kapitel „Gewichtsmessungen während der Trocknung“). Wird die Kurvenform des zeitlichen Verlaufs vom Absorptionskoeffizienten mit dem Verlauf des Probengewichtes während der Trocknung (Abb. 11.33) verglichen, stellt man fest, dass der Absorptionskoeffizient nur im Bereich des linearen Gewichtsverlusts eine starke Dynamik zeigt. Dabei entspricht der lineare Gewichtsverlust einer exponentiellen Abnahme des Absorptionskoeffizienten. Im Bereich des linearen Gewichtsverlustes entspricht die Verdampfung physikalisch einer Verdampfung von einer freien Wasseroberfläche (siehe Kapitel „Trocknungsprozesse in Papier“).

Der Verlauf des Streukoeffizienten zeigt ebenfalls lediglich im Bereich des linearen Gewichtsverlustes große Veränderungen. Im Übergangs- bzw. im Sättigungsbereich ist der Streukoeffizient dagegen konstant. Der Streukoeffizient zeigt ein komplexes Verhalten mit einem ausgeprägten Maximum. Eine mögliche Erklärung für das Maximum kann die Veränderung der durchschnittlichen Porengröße im Laufe der Trocknung sein. Wenn nur die teilweise mit Wasser gefüllten Poren in Betracht gezogen werden und durch diese eine effektive Porengröße definiert wird,

dann durchläuft die durchschnittliche effektive Porengröße den spektralen Bereich der maximalen Streuung. Mit einer weiteren Entleerung der Poren wird die durchschnittliche effektive Porengröße höher, was zu einem wachsenden mittleren Streuquerschnitt führt. Im Fall von Mie-Streuung führt ein wachsender Streuquerschnitt bei einer konstanten Wellenlänge ab einer gewissen Grenze zur Verringerung der Streuintensität (siehe Abb. 6.4).

Eine weitere mögliche Erklärung des nicht monotonen Verlaufs des Streukoeffizienten ist eine Überlagerung von zwei Prozessen mit entgegengesetzter Wirkung. Der erste Prozess ist der mit der Trocknung wachsende Brechungsindexunterschied. Beim Entweichen von Wasser aus den Poren wird der effektive Brechungsindex des Hohlraums kleiner.

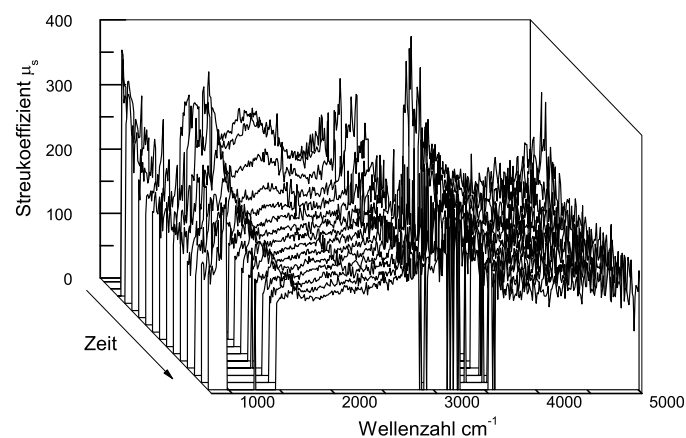


Abbildung 11.30.: Zeitlicher Verlauf des Streukoeffizienten μ_s einer Probe aus Holzstoff (Flächengewicht 25 g/m^2) während der Trocknung

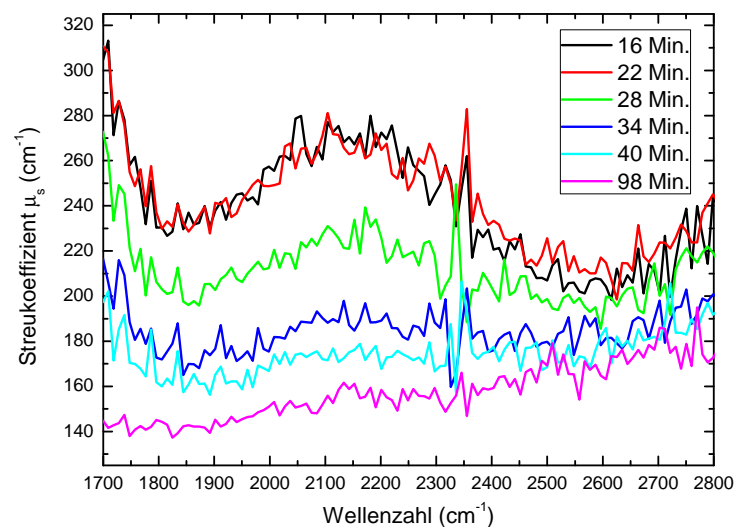


Abbildung 11.31.: Zeitlicher Verlauf des Streukoeffizienten μ_s einer Probe aus Holzstoff (Flächengewicht 25 g/m^2) während der Trocknung

Beim zunächst gleich bleibenden Brechungsindex der Faser wächst das Streuvermögen der Faseroberflächen. Dies führt zum Wachstum des Streukoeffizienten μ_s . Der zweite Prozess hat eine entgegengesetzte Wirkung auf den Streukoeffizienten μ_s . Mit dem Fortschreiten der Trocknung findet eine Faserschrumpfung statt. Diese kann 50 Prozent oder mehr betragen [76]. Die Faserschrumpfung kann sowohl einen wachsenden als auch einen sinkenden Streukoeffizienten zur Folge haben. Dies hängt vom Verhältnis zwischen der typischen Strukturgröße und der Wellenlänge ab. Wenn die Faserschrumpfung die typische Fasergröße aus dem Bereich der maximalen Streuung verdrängt, reduziert dies den Streukoeffizienten μ_s . Dies würde den steilen Abfall des Streukoeffizienten erklären. Der ungleichmäßige Verlauf der Faserschrumpfung mit einem steilen Abfall im Bereich zwischen 40 und 70 Prozent des Trockengehalts würde diese Vermutung unterstützen.

Der sowohl spektral als auch zeitlich aufgelöste Verlauf des Streukoeffizienten μ_s ist in der Abbildung 11.30 dargestellt. Eine deutliche Dynamik des Streukoeffizienten ist zu erkennen. Der durchschnittliche Streukoeffizient nimmt während der Trocknung ab. Um die Veränderungen des Streukoeffizienten zu verdeutlichen, wurde der Bereich zwischen 1700 cm^{-1} und 2800 cm^{-1} separat aufgetragen (Abb. 11.31). Zu sehen ist, dass das Maximum bei ca. 2150 cm^{-1} im Verlauf der Trocknung abflacht. Unter der Berücksichtigung der Erkenntnis einer starken Kopplung zwischen dem Streuvermögen und der Porengröße liegt die Vermutung nahe, dass während der Trocknung die Anzahl der Strukturelemente einer bestimmten Größe geringer wird. Ein solches Element kann sowohl eine Faser als auch ein Hohlraum sein. Beide Strukturen verändern ihre Größe stark.

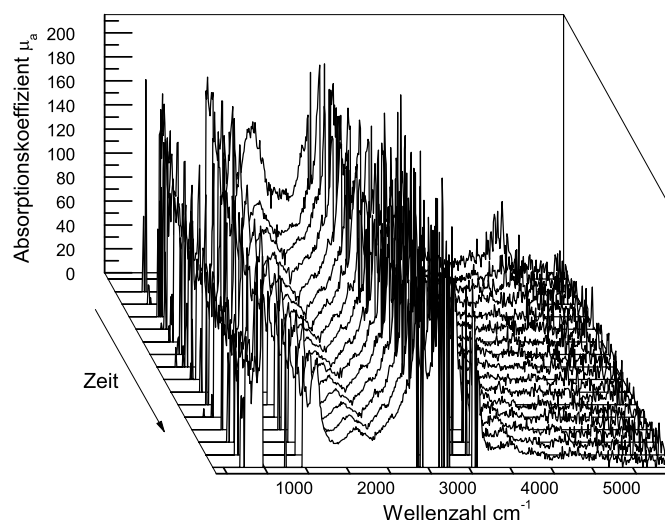


Abbildung 11.32.: Zeitlicher Verlauf des Absorptionskoeffizienten μ_a einer Probe aus Holzstoff (Flächengewicht 25 g/m^2) während der Trocknung

Der spektrale und zeitliche Verlauf des Absorptionskoeffizienten μ_a ist in der Abbildung 11.32 dargestellt. Die Auswertung der Daten zeigt, dass der Absorptionskoeffizient über alle spektrale Bereiche hinweg einen monoton abfallenden Verlauf mit wachsender Zeit aufweist. Die Wasserabsorption hat einen relativ breitbandigen Charakter und dominiert die Dynamik.

In Abbildung 11.33 ist die Zusammenfassung von allen trocknungsrelevanten Messergebnissen einer Probe aus Holzstoff (Flächengewicht 25 g/m^2) bei 2084 cm^{-1} dargestellt. Aufgrund unterschiedlicher Probenaufbereitung und der Umgebungsbedingungen kann die relative zeitliche Position der einzelnen Verläufe fehlerbehaftet sein. Trotzdem erkennt man, dass die meisten optisch relevanten Strukturveränderungen der Probe im Bereich des linearen Gewichtsverlaufs stattfinden. Interessant ist auch der Vergleich zwischen den Verläufen der direkten und der totalen Transmission. Diese zeigen mit dem zweigeteilten Anstieg qualitativ dasselbe Verhalten. Die direkte Transmission erreicht den Bereich der Sättigung etwas früher als die totale Transmission. Die totale Reflexion zeigt ebenfalls einen zweigeteilten Anstieg, erreicht jedoch die Sättigung viel früher. Schließlich scheint das Maximum des Streukoeffizienten mit dem Knick im Verlauf der totalen Reflexion zeitlich zusammenzufallen.

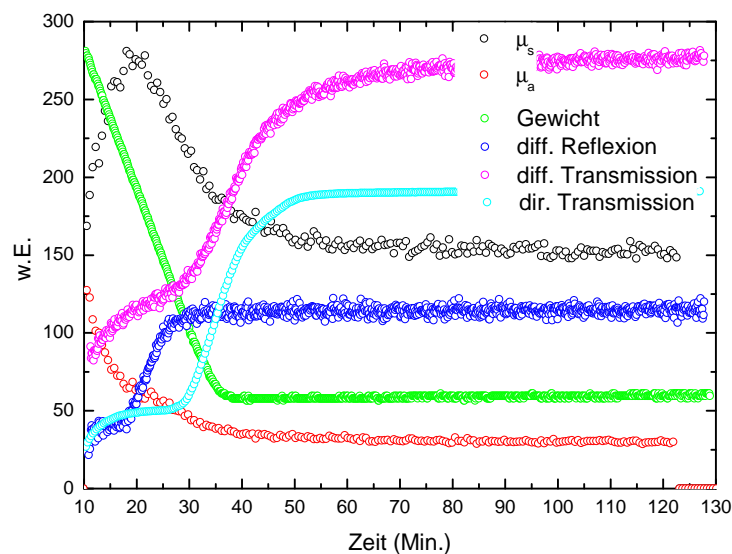


Abbildung 11.33.: Zusammenfassung der Messergebnisse aus allen Messanordnungen für eine Probe aus Holzstoff (Flächengewicht 25 g/m^2) bei 2084 cm^{-1}

Wegen der schlechten Reproduzierbarkeit der Probenaufbereitung und auch der Trocknungsvorgänge entsteht ein deutlicher relativer Versatz zwischen den einzelnen zeitlichen Verläufen. Zur besseren Synchronisierung der einzelnen Messdaten kann eine Singularität in den Messdaten genutzt werden. Sowohl der Verlauf der direkten Transmission als auch die Verläufe der totalen Transmission und der totalen Reflexion zeigen dasselbe Verhalten mit einem zweigeteilten Anstieg. Der Knick in den Verläufen ist die Singularität, welche in allen Messdaten vorhanden ist. Dadurch liegt die Vermutung nahe, dass die Änderung der Steigung in allen Verläufen eine Folge vom selben Prozess ist. Wenn man zusätzlich annimmt, dass das Maximum des Streukoeffizienten mit dem Knick in den Verläufen der Messdaten gleichzeitig stattfindet, dann wird der Zusammenhang zwischen den einzelnen Verläufen deutlicher. Der zweigeteilte Verlauf der optischen Messdaten wird somit durch den Verlauf des Streukoeffizienten μ_s erklärt.

Die Messdaten von den trockenen sowie von den trocknenden Papierproben zeigen, dass die Mehrfachstreuung von Licht in Papier im mittelinfraroten Spektralbereich eine große Rolle spielt. In den meisten Fällen ist die Mehrfachstreuung sogar dominant. Ferner ist es aus den

Messdaten ersichtlich, dass sowohl der spektrale als auch der zeitliche Verlauf des Streukoeffizienten viele Informationen über den Probenzustand liefert. Die beiden ermittelten Parameter, der Streu- und der Absorptionskoeffizient, erfassen die Probeneigenschaften aus unterschiedlichen Perspektiven. So bildet der Absorptionskoeffizient die chemische Zusammensetzung der Probe ab. Die Hauptkomponenten von Papier (z.B. Lignin, Cellulose und Hemicellulose) sind in den Verläufen des Absorptionskoeffizienten klar ersichtlich. Der Streukoeffizient beschreibt dagegen die strukturelle Beschaffenheit der Probe. Den größten Einfluss auf den Streukoeffizienten hat die Porengrößenverteilung in der Probe. Diese einzigartige Kombination der Betrachtungsperspektiven verdeutlicht das große Potential der entwickelten Messmethode. Die Universalität der verwendeten Ansätze ermöglicht eine mühelose Übertragung der Messmethode auf andere Materialien und Strukturen.

12 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden die Mehrfachstreuungsprozesse von Licht in Papierproben untersucht. Die Menge der Papierproben setzte sich aus Proben unterschiedlicher Rohstoffe zusammen. Zusätzlich kamen unterschiedliche Flächengewichte zum Einsatz. Dies erzeugte eine breite Streuung der Strukturparameter und vereinfachte somit die Aufdeckung von wichtigen Zusammenhängen. Die Untersuchung fand mit einer breitbandigen Strahlungsquelle im mittelinfraroten Spektralbereich statt. Die Messergebnisse wurden in einem Spektrometer mit Hilfe einer Ulbrichtkugel erzielt. Nach einer Monte-Carlo-basierten, numerischen Auswertung mit anschließender nichtlinearer Optimierung stellte sich heraus, dass der Streukoeffizient μ_s eng mit der Porengrößenverteilung in der Probenstruktur verknüpft ist. Die Messergebnisse aus dem optischen Versuchsaufbau wurden mit den Messergebnissen aus dem Quecksilberporosimeter verifiziert. Sowohl in der spektralen Domäne zwischen $3,6 \mu m$ und $6,5 \mu m$ als auch in der Porengrößenverteilung zwischen $7 \mu m$ und $26 \mu m$ lassen sich qualitative Gemeinsamkeiten in den Verläufen der einzelnen Proben feststellen. So ist z.B. die Reihenfolge der Signalamplituden einzelner Proben bis auf eine Ausnahme in den beiden Domänen identisch.

Des Weiteren wurden mit der Messmethode die Trocknungsprozesse von Papier untersucht. Es stellte sich heraus, dass die trocknungsbedingten Strukturveränderungen in der Probe den Streukoeffizienten μ_s stark beeinflussen. Durch die zusätzliche Untersuchung des Gewichtsverlaufs während der Trocknung war es möglich, mit Hilfe von bereits vorhandenem Wissen im Trocknungsprozess mehrere Phasen zu identifizieren. Die zweigeteilte Steigung in den Verläufen sämtlicher optischer Messdaten wurde durch den Verlauf des Streukoeffizienten μ_s begründet. Die einzige, von der Mehrfachstreuung bereinigte, Größe ist der Absorptionskoeffizient μ_a . Dieser kann als Grundlage für eine präzise Bestimmung des Wassergehaltes in Papier verwendet werden. Ferner ermöglicht der Absorptionskoeffizient μ_a vielfältige spektroskopische Untersuchungen von Papierproben trotz starker Mehrfachstreueffekte.

Die optische Messmethode hat sich als ein vielfältig einsetzbares Werkzeug erwiesen, welches eine hohe Informationsdichte über die Probenstruktur liefert. Sowohl die Absorption als auch die Streuung beherbergen unterschiedliche Informationen über die Probe. Die Absorption verrät die Materialzusammensetzung und die relevanten Anteile der einzelnen Komponenten. Die Streuung bildet die Struktureigenschaften der Probe ab. Insbesondere in Papierproben spielt die Mehrfachstreuung eine wichtige Rolle. Zusätzliche Vorteile der Messmethode sind der kontaktlose Betrieb sowie die hohe Messgeschwindigkeit.

Aufgrund des großen Potentials der Messmethode sind einige Fortsetzungen der Arbeit denkbar. So kann beispielsweise die Genauigkeit bei der Bestimmung von μ_a und μ_s verbessert werden. Um dies zu erreichen, soll sowohl im experimentellen als auch im numerischen Teil eine höhere Messgenauigkeit bzw. eine weitere Varianzreduktion implementiert werden. Zusätzlich kann durch den Einsatz einer größeren Rechendauer die zeitliche sowie die spektrale Auflösung verbessert werden. Durch die Ausführung der CUDAMCML Simulation auf einem Rechencluster ist eine weitere nennenswerte Zeitersparnis denkbar. Diese kann ebenfalls in eine höhere Genauigkeit bei der Datenauswertung investiert werden.

Die Erhöhung der räumlichen Auflösung der Messmethode ist eine weitere wichtige Aufgabe. Für diesen Zweck würde ein FTIR-Mikroskop (beispielsweise eines aus der Bruker Hyperion-Serie) sehr hilfreich sein. Mit Hilfe von einem solchen Mikroskop kann die Wasserverteilung in der Probe auf der mikroskopischen Skala analysiert werden. Ferner kann damit zwischen den einzelnen Trocknungsprozessen besser differenziert werden. Der Verlauf der Trocknung kann sowohl in den Hohlräumen zwischen den Fasern als auch in den Fasern selbst untersucht werden. In der Kombination mit den modernen Bildverarbeitungsalgorithmen kann ein FTIR-Mikroskop neue Betrachtungsperspektiven auf das Problem der Papiertrocknung ermöglichen.

Mit Hilfe einer umfassenden Kalibrierung der Messmethode kann diese von einer qualitativen in eine quantitative verwandelt werden. Hierzu ist eine möglichst große Menge von Messdaten von möglichst unterschiedlichen Proben nötig. Je größer die Spannweite der untersuchten Parameter ist, desto robuster gelingt die Kalibrierung der Messmethode. Für eine erfolgreiche Kalibrierung werden speziell hergestellte, optische Phantome benötigt. Diese haben bekannte, wohl definierte optische Eigenschaften im gewünschten spektralen Bereich.

Eine genauere Betrachtung erfordert auch der Anisotropiefaktor g . In der vorliegenden Arbeit wurde der Anisotropiefaktor meistens gleich 0 gesetzt. Damit wurde die Streuung von Licht an Papierfasern im mittelinfraroten Spektralbereich als isotrop betrachtet. Um die Messergebnisse zu verfeinern und die Aussagekraft zu erhöhen, kann eine weitere Messmethode zur Bestimmung des Anisotropiefaktors g im mittelinfraroten Spektralbereich implementiert werden. Denkbar wäre eine Bestimmung des Anisotropiefaktors g von zunächst einzelnen Papierfasern. Die gewonnenen Erkenntnisse könnten in das vorhandenen Modell leicht integriert werden.

Für eine schnellere Bestimmung der Strukturparameter können die typischen Messwertbereiche im Voraus numerisch ausgewertet und in einer Tabelle gespeichert werden. Um eine möglichst hohe Auflösung zu gewährleisten, sollte die Maschenweite klein gewählt werden. Der zeitliche Rechenaufwand hierfür sollte in Kauf genommen werden.

13 English Summary

The goal of the presented thesis was the investigation of multiple scattering effects produced by light in a paperstructure in order to get a deeper understanding of the drying processes. The sample set consisted of different papertypes. Furthermore different weights of the same papertype were also investigated. Such an inhomogeneous sample set provided a wide parameter range and simplified the search for important interdependencies between different parameters. As a light source a broadband emitter in the mid infrared spectral range was used. Most of the measurements were performed in a FTIR-spectrometer equipped with an integrating sphere. The data processing and analysis were performed by means of a sophisticated numerical routine based on Monte Carlo simulation and nonlinear optimization. The main result of the presented thesis is the strong dependence of the optical scattering coefficient on the porosity of the sample. The porosity was measured by means of mercury intrusion porosimetry (MIP). It turned out, that the measurement signals of both setups were very similar in the range between 1000 cm^{-1} and 5000 cm^{-1} on the optical scale and between $5\text{ }\mu\text{m}$ and $35\text{ }\mu\text{m}$ on the pore size scale. Especially the crosspoint signatures in both graphs showed pronounced qualitative similarities. Also the amplitude order is nearly the same.

The new insights into the properties of multiple scattering of light in a paper structure were used to get a better understanding of the drying processes. The optical parameters μ_a and μ_s were measured during the drying of the sample. It turned out, that the drying process strongly affects the scattering coefficient μ_s . Taking this into account makes it possible to make certain assumptions about the structural changes in the sample caused by drying. Additionally, by measuring the weight of the sample during drying it was possible to identify several phases of the drying process.

The introduced measurement method allows investigation of the drying processes in paper from a new perspective. It makes possible to account for strong multiple scattering effects in the sample and thus to apply spectroscopy methods to turbid materials. The absorption and the scattering coefficients give qualitatively different information about the sample. The absorption coefficient μ_a maps the chemical composition of the sample. The scattering coefficient μ_s reveals the structural properties of paper during drying. Both quantities provide deeper insights into the properties of the drying processes.

A Anhang

A.1 Die Probendicken

Bei der Auswertung mittels Monte-Carlo-Simulation spielt die Probendicke eine wichtige Rolle. Papier ist ein Material mit einer inhomogenen transversalen Dichteverteilung. Aus diesem Grund hängt die gemessene Probendicke von der Definition und der Messmethode ab. In dieser Arbeit wurden die Probendicken durch eine Stapelung von ca. 50 Probenschichten und einer anschließenden Vermessung mittels einer Schiebelehre ermittelt. Um das Messergebnis nicht zu verfälschen, wurde auf den Stapel kein Druck angewandt. Im Folgenden sind die Messergebnisse der Probendicken aufgelistet.

Probenname:	Probendicke:
Kiefernulfat ungebleicht 25 g/m ²	77,36 µm
Kiefernulfat ungebleicht 30 g/m ²	93,48 µm
Kiefernulfat ungebleicht 45 g/m ²	147,17 µm
Buchensulfit gebleicht 25 g/m ²	84,31 µm
Buchensulfit gebleicht 30 g/m ²	88,68 µm
Holzstoff 25 g/m ²	71,30 µm
Holzstoff 30 g/m ²	83,64 µm
Kiefern gebleicht 25 g/m ²	75,86 µm
Kiefern gebleicht 30 g/m ²	74,55 µm

A.2 Die optischen Eigenschaften verwendeter Komponenten

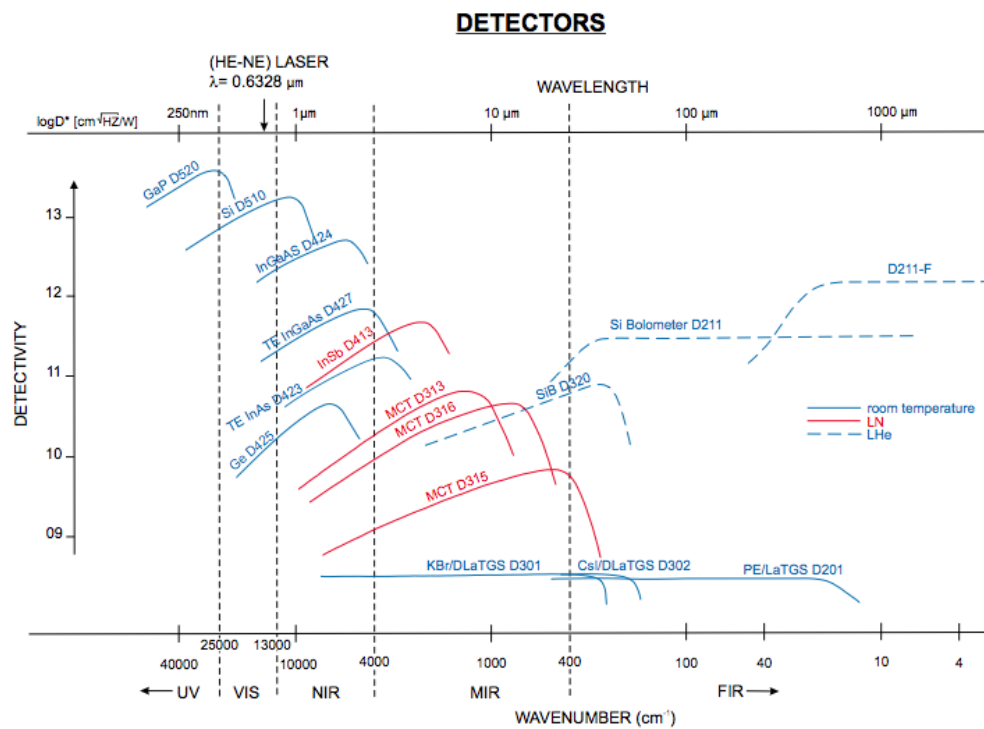


Abbildung A.1.: Spektrale Empfindlichkeit der Detektoren für Bruker Vertex 80v [13]

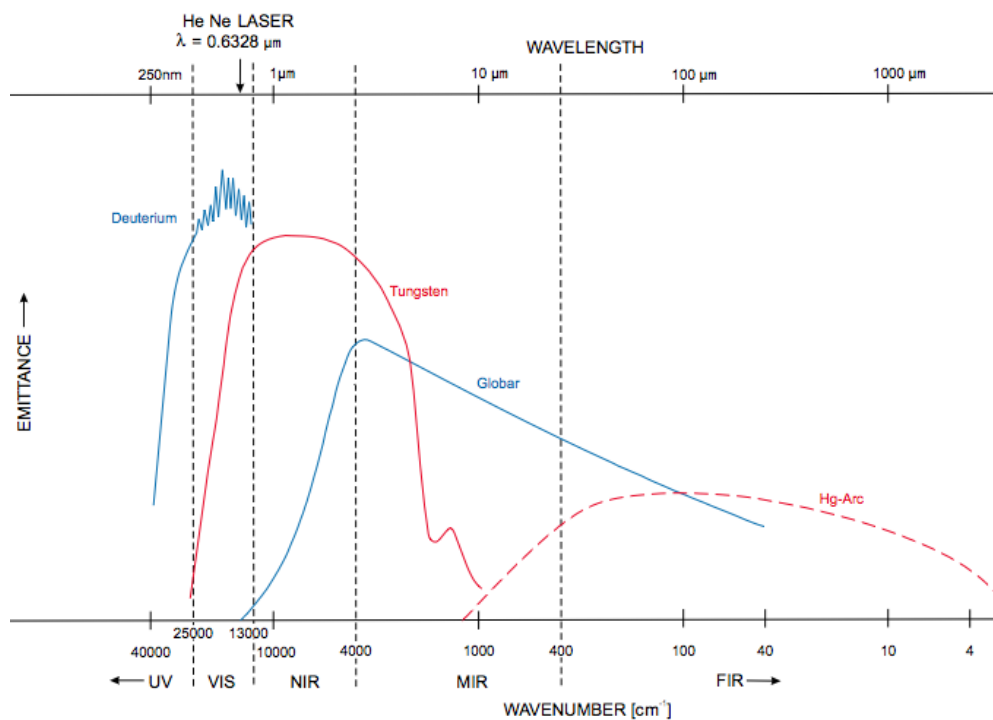


Abbildung A.2.: Spektrale Eigenschaften von Strahlungsquellen für Bruker Vertex 80v [13]

BEAMSPLITTERS

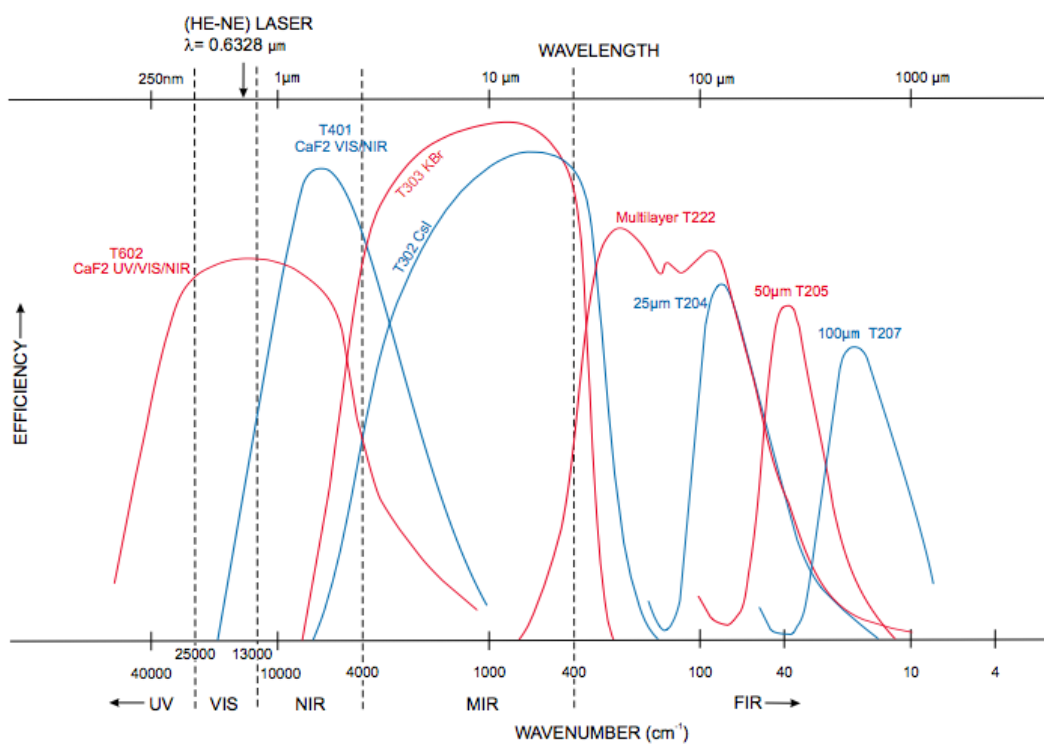


Abbildung A.3.: Spektrale Eigenschaften von Strahlteilern für Bruker Vertex 80v [13]

Literatur

- [1] Bernd Jähne. *Digitale Bildverarbeitung*. Springer, 2005, S. 642. ISBN: 3540249990.
- [2] D. Banerjee u. a. “Diagnosing water content in paper by terahertz radiation”. In: *Optics Express* 16.12 (Juni 2008), S. 9060. ISSN: 1094-4087. DOI: 10.1364/OE.16.009060.
- [3] Toshiaki Hattori, Hikaru Kumon und Hideaki Tamazumi. “Terahertz spectroscopic characterization of paper”. In: *35th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*. IEEE, Sep. 2010, S. 1–2. ISBN: 978-1-4244-6655-9. DOI: 10.1109/ICIMW.2010.5612460.
- [4] WU u. a. “Development of an impedance method to measure the moisture content of a wet paper web”. eng. In: *Appita journal* 52.6 (1999), S. 425–428. ISSN: 1038-6807. DOI: 35400008053622.0010.
- [5] K. Sundara-Rajan, L. ByrdII und A. V. Mamishev. “Moisture Content Estimation in Paper Pulp Using Fringing Field Impedance Spectroscopy”. In: *IEEE Sensors Journal* 4.3 (Juni 2004), S. 378–383. ISSN: 1530-437X. DOI: 10.1109/JSEN.2004.824230.
- [6] F. Menke und R. Knochel. “New density-independent moisture measurement methods using frequency-swept microwave transmission”. In: *1996 IEEE MTT-S International Microwave Symposium Digest*. Bd. 3. 3. IEEE, 1996, S. 1415–1418. ISBN: 0-7803-3246-6. DOI: 10.1109/MWSYM.1996.512201.
- [7] Jerome J. Workman. “INFRARED AND RAMAN SPECTROSCOPY IN PAPER AND PULP ANALYSIS”. In: *Applied Spectroscopy Reviews* 36.2-3 (Juni 2001), S. 139–168. ISSN: 0570-4928. DOI: 10.1081/ASR-100106154.
- [8] C-M Tå g u. a. “Dynamic analysis of temporal moisture profiles in heatset printing studied with near-infrared spectroscopy”. In: *Measurement Science and Technology* 21.10 (Okt. 2010), S. 105602. ISSN: 0957-0233. DOI: 10.1088/0957-0233/21/10/105602.
- [9] R. Boulay u. a. “Paper sheet moisture measurements in the far infrared”. In: *International journal of infrared and millimeter waves* 5.9 (1984), S. 1221–1234. URL: <http://www.springerlink.com/index/KX87V564476T6818.pdf>.
- [10] S. J. Hashemi u. a. “In-Plane Diffusivity of Moisture in Paper”. In: *Drying Technology* 15.2 (Jan. 1997), S. 265–294. ISSN: 0737-3937. DOI: 10.1080/07373939708917234.
- [11] C. S. McIntyre u. a. “The use of air-coupled ultrasound to test paper”. In: *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control* 48.3 (Mai 2001), S. 717–727. ISSN: 0885-3010. DOI: 10.1109/58.920699.
- [12] Jyrki Stor-Pellinen, Edward Hæ ggström und Mauri Luukkala. “Measurement of paper-wetting processes by ultrasound transmission”. In: *Measurement Science and Technology* 11.4 (Apr. 2000), S. 406–411. ISSN: 0957-0233. DOI: 10.1088/0957-0233/11/4/310.
- [13] Bruker - High-performance scientific instruments and solutions for molecular and materials research, as well as for industrial and applied analysis | Bruker Corporation. URL: <http://www.bruker.com/>.

-
- [14] S. A. Tereshchenko, S. A. Dolgushin und S. A. Titenok. "An imperfection of time-dependent diffusion models for a determination of scattering medium optical properties". In: *Optics Communications* 306.null (Okt. 2013), S. 26–34. ISSN: 00304018. DOI: 10.1016/j.optcom.2013.05.029.
- [15] Judith R. Mourant u. a. "Predictions and measurements of scattering and absorption over broad wavelength ranges in tissue phantoms". In: *Applied Optics* 36.4 (Feb. 1997), S. 949. ISSN: 0003-6935. DOI: 10.1364/AO.36.000949.
- [16] A. Kienle u. a. "Spatially resolved absolute diffuse reflectance measurements for noninvasive determination of the optical scattering and absorption coefficients of biological tissue." In: *Applied optics* 35.13 (Mai 1996), S. 2304–14. ISSN: 0003-6935. DOI: 10.1364/AO.35.002304.
- [17] S. T. Flock, B. C. Wilson und M. S. Patterson. "Monte Carlo modeling of light propagation in highly scattering tissues–II: Comparison with measurements in phantoms." In: *IEEE transactions on bio-medical engineering* 36.12 (Dez. 1989), S. 1169–73. ISSN: 0018-9294. DOI: 10.1109/TBME.1989.1173624.
- [18] Gregory M. Palmer und Nirmala Ramanujam. "Monte Carlo-based inverse model for calculating tissue optical properties. Part I: Theory and validation on synthetic phantoms". EN. In: *Applied Optics* 45.5 (Feb. 2006), S. 1062. ISSN: 0003-6935. DOI: 10.1364/AO.45.001062.
- [19] S. J. Madsen, M. S. Patterson und B. C. Wilson. "The use of India ink as an optical absorber in tissue-simulating phantoms". In: *Physics in Medicine and Biology* 37.4 (Apr. 1992), S. 985–993. ISSN: 0031-9155. DOI: 10.1088/0031-9155/37/4/012.
- [20] Voith | Papier. URL: <http://www.voith.com/de/produkte-leistungen/papier-370.html>.
- [21] Monika Ek, Göran Gellerstedt und Gunnar Henriksson. *Pulp and Paper Chemistry and Technology Vol. 2: Pulping Chemistry and Technology*. Walter de Gruyter, 2009, S. 471. ISBN: 978-3-11-021342-3. URL: <http://www.degruyter.com/view/serial/41891>.
- [22] Monika Ek, Göran Gellerstedt und Gunnar Henriksson. *Pulp and Paper Chemistry and Technology Vol. 1: Wood Chemistry and Wood Biotechnology*. de Gruyter, 2009, S. 320. URL: <http://www.degruyter.com/view/product/40488>.
- [23] Monika Ek, Göran Gellerstedt und Gunnar Henriksson. *Pulp and Paper Chemistry and Technology Vol. 4: Paper Products Physics and Technology*. de Gruyter, 2009.
- [24] Markku Karlsson. *Papermaking Part 2: Drying (Papermaking science and technology)*. Tappi, 2000, S. 496. ISBN: 9525216098.
- [25] Monika Ek, Göran Gellerstedt und Gunnar Henriksson. *Pulp and Paper Chemistry and Technology Vol. 3: Paper Chemistry and Technology*. de Gruyter, 2009. URL: <http://www.degruyter.com/view/product/40481>.
- [26] A. H. Nissan und David Hansen. "Heat and mass transfer transients in cylinder drying: Part I. Unfelted cylinders". In: *AIChE Journal* 6.4 (Dez. 1960), S. 606–611. ISSN: 0001-1541. DOI: 10.1002/aic.690060420.
- [27] J. A. Hinds und A. N. Neogi. "The dynamic computer simulation of a paper machine dryer". In: *International drying symposium*. 3. S. 20–27.
-

-
- [28] S. A. REARDON, M. R. DAVIS und P. E. DOE. "CONSTRUCTION OF AN ANALYTICAL MODEL OF PAPER DRYING". In: *Drying Technology* 17.4-5 (Apr. 1999), S. 655–690. ISSN: 0737-3937. DOI: 10.1080/07373939908917563.
- [29] T. K. Sherwood. "The Drying of Solids—III1 Mechanism of the Drying of Pulp and Paper". In: *Industrial & Engineering Chemistry* 22.2 (Feb. 1930), S. 132–136. ISSN: 0019-7866. DOI: 10.1021/ie50242a009.
- [30] A. Ferraz. "Estimating the chemical composition of biodegraded pine and eucalyptus wood by DRIFT spectroscopy and multivariate analysis". In: *Bioresource Technology* 74.3 (Sep. 2000), S. 201–212. ISSN: 09608524. DOI: 10.1016/S0960-8524(00)00024-9.
- [31] Natalia Maximova u. a. "Lignin adsorption on cellulose fibre surfaces: Effect on surface chemistry, surface morphology and paper strength". In: *Cellulose* 8.2 (2001), S. 113–125. DOI: 10.1023/A:1016721822763.
- [32] Da-Wen Sun. *Infrared Spectroscopy for Food Quality Analysis and Control*. Academic Press, Incorporated, 2009, S. 448. ISBN: 008092087X.
- [33] Michael A. Friese und Sujit Banerjee. "Lignin Determination by FT-IR". In: *Applied Spectroscopy* 46.2 (Feb. 1992), S. 246–248.
- [34] Vinh Q. Dang u. a. "Determination of lignin content in high-yield kraft pulps using photoacoustic rapid scan Fourier transform infrared spectroscopy". In: *Carbohydrate Polymers* 68.3 (Apr. 2007), S. 489–494. ISSN: 01448617. DOI: 10.1016/j.carbpol.2006.11.005.
- [35] Ruben Miranda u. a. "Identification of Recalcitrant Stickies and Their Sources in Newsprint Production". In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47.16 (Aug. 2008), S. 6239–6250. ISSN: 0888-5885. DOI: 10.1021/ie701718u.
- [36] C. N. Saikia, T. Goswami und F. Ali. "Evaluation of pulp and paper making characteristics of certain fast growing plants". In: *Wood Science and Technology* 31.6 (Dez. 1997), S. 467–475. ISSN: 0043-7719. DOI: 10.1007/BF00702569.
- [37] P. H. Brodeur und J. P. Gerhardstein. "Overview of applications of ultrasonics in the pulp and paper industry". In: *1998 IEEE Ultrasonics Symposium. Proceedings (Cat. No. 98CH36102)*. Bd. 1. IEEE, 1998, S. 809–815. ISBN: 0-7803-4095-7. DOI: 10.1109/ULTSYM.1998.762268.
- [38] P. L. Ridgway u. a. "Laser ultrasonics on moving paper". In: *Ultrasonics* 37.6 (Sep. 1999), S. 395–403. ISSN: 0041624X. DOI: 10.1016/S0041-624X(99)00017-7.
- [39] Xueding Wang u. a. "Noninvasive laser-induced photoacoustic tomography for structural and functional in vivo imaging of the brain." In: *Nature biotechnology* 21.7 (Juli 2003), S. 803–6. ISSN: 1087-0156. DOI: 10.1038/nbt839.
- [40] Minghua Xu und Lihong V. Wang. "Photoacoustic imaging in biomedicine". In: *Review of Scientific Instruments* 77.4 (2006), S. 041101. ISSN: 00346748. DOI: 10.1063/1.2195024.
- [41] C. A. S. Lima u. a. "Photoacoustic characterization of bleached wood pulp and finished papers". In: *Measurement Science and Technology* 11.5 (Mai 2000), S. 504–508. ISSN: 0957-0233. DOI: 10.1088/0957-0233/11/5/309. URL: <http://stacks.iop.org/0957-0233/11/i=5/a=309?key=crossref.73c853af70dba5802b7bf203633467f7>.
-

-
- [42] Jose A. Garcia u. a. "Quantitative photothermal radiometric and FTIR photoacoustic measurements of specialty papers". In: *Proceedings of the 10th international conference on photoacoustic and photothermal phenomena*. Bd. 52. 9. ASCE, Sep. 1999, S. 395–397. ISBN: 1563968053. DOI: 10.1063/1.58092.
- [43] R. H. Atalla. "Raman Spectroscopy and the Raman Microprobe: Valuable new tools for Characterizing Wood and Wood Pulp Fibers". In: *Journal of Wood Chemistry and Technology* 7.1 (Jan. 1987), S. 115–131. ISSN: 0277-3813. DOI: 10.1080/02773818708085256.
- [44] D. S. Argyropoulos. *Advances in Lignocellulosics Characterization*. TAPPI Press, 1999, S. 882. ISBN: 978-0-89852-357-7. URL: <http://www.tappi.org/Hide/branded-links/Educational-Resource/Books-and-CDs/Advances-in-Lignocellulosics-Characterization.aspx>.
- [45] Satoru Tsuchikawa. "A Review of Recent Near Infrared Research for Wood and Paper". In: *Applied Spectroscopy Reviews* 42.1 (Feb. 2007), S. 43–71. ISSN: 0570-4928. DOI: 10.1080/05704920601036707.
- [46] D. Leclerc. "Fourier Transform Infrared Spectroscopy in the Pulp and Paper Industry." In: *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd, Sep. 2000. ISBN: 0471976709. DOI: 10.1002/9780470027318.a2203.
- [47] M. Ali u. a. "Spectroscopic studies of the ageing of cellulosic paper". In: *Polymer* 42.7 (März 2001), S. 2893–2900. ISSN: 00323861. DOI: 10.1016/S0032-3861(00)00691-1.
- [48] D. Lichtblau u. a. "Determination of mechanical properties of historical paper based on NIR spectroscopy and chemometrics – a new instrument". In: *Applied Physics A* 92.1 (Apr. 2008), S. 191–195. ISSN: 0947-8396. DOI: 10.1007/s00339-008-4479-1.
- [49] P. J. Baird u. a. "Non-destructive measurement of the degradation of transformer insulating paper". In: *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* 13.2 (Apr. 2006), S. 309–318. ISSN: 1070-9878. DOI: 10.1109/TDEI.2006.1624275.
- [50] J. L. Koenig. *Spectroscopy of Polymers*. Elsevier, 1999, S. 491. ISBN: 0080541577.
- [51] Peter Wilhelm. *Modern Polymer Spectroscopy*. John Wiley & Sons, 2009, S. 230. ISBN: 3527626301.
- [52] Gerald Gerlach. *Hydrogel Sensors and Actuators: Engineering and Technology*. Springer, 2009, S. 272. ISBN: 3540756450.
- [53] A. Gordji-Nejad u. a. "Studies of ⁶Li-NMR properties in different salt solutions in low magnetic fields." In: *Journal of magnetic resonance (San Diego, Calif. : 1997)* 214.1 (Jan. 2012), S. 10–4. ISSN: 1096-0856. DOI: 10.1016/j.jmr.2011.09.040.
- [54] John Michael Hollas. *Moderne Methoden in Der Spektroskopie*. Springer, 2000, S. 428. ISBN: 3642578497.
- [55] Günter Gauglitz und Tuan Vo-Dinh. *Handbook of Spectroscopy*. John Wiley & Sons, 2006, S. 1168. ISBN: 3527605029.
- [56] Abdul Al-Azzawi. *Photonics: Principles and Practices*. CRC Press, 2010, S. 968. ISBN: 0849382947.
- [57] Peter Griffiths und James A. De Haseth. *Fourier Transform Infrared Spectrometry*. John Wiley & Sons, 2007, S. 704. ISBN: 0470106298.
-

-
- [58] Eugene A. Sharkov. *Passive Microwave Remote Sensing of the Earth: Physical Foundations*. Springer, 2003, S. 613. ISBN: 3540439463.
- [59] Ludwig Genzel. "Fourier-Transform-Spektroskopie im Infraroten". In: *Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie* 273.5 (1975), S. 391–400. ISSN: 0016-1152. DOI: 10.1007/BF00996680.
- [60] Michael Bass u. a. *Handbook of Optics, Third Edition Volume I: Geometrical and Physical Optics, Polarized Light, Components and Instruments*. McGraw Hill Professional, 2009, S. 1248. ISBN: 0071629254.
- [61] Frank Träger. *Springer Handbook of Lasers and Optics*. Springer, 2012, S. 1726. ISBN: 3642194095.
- [62] Donald Burns und Emil Ciurczak. *Handbook of Near-Infrared Analysis, Third Edition*. CRC Press, 2007, S. 826. ISBN: 1420007378.
- [63] Hendrik Christoffel Hulst. *Light Scattering by Small Particles*. Courier Dover Publications, 1957, S. 470. ISBN: 0486139751.
- [64] Milton Kerker. *The scattering of light, and other electromagnetic radiation*. Academic Press, Incorporated, 1969, S. 666.
- [65] Christian Raulin. *Laser and Ipl Technology In Dermatology and Aesthetic Medicine*. Springer, 2011, S. 432. ISBN: 3642034381.
- [66] P. Walstra. "Approximation formulae for the light scattering coefficient of dielectric spheres". en. In: *British Journal of Applied Physics* 15.12 (Dez. 1964), S. 1545–1552. ISSN: 0508-3443. DOI: 10.1088/0508-3443/15/12/315.
- [67] Brian Mohlenhoff u. a. "Mie-type scattering and non-Beer-Lambert absorption behavior of human cells in infrared microspectroscopy." In: *Biophysical journal* 88.5 (Mai 2005), S. 3635–40. ISSN: 0006-3495. DOI: 10.1529/biophysj.104.057950.
- [68] Brigitte Klose. *Meteorologie: Eine interdisziplinäre Einführung in die Physik der Atmosphäre*. Springer, 2008, S. 396. ISBN: 3540713093.
- [69] Ewen Smith und Geoffrey Dent. *Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach*. John Wiley & Sons, 2013, S. 208. ISBN: 1118681320.
- [70] Dieter K. Schroder. *Semiconductor Material and Device Characterization*. John Wiley & Sons, 2006, S. 784. ISBN: 0471749087.
- [71] Shu-Lin Zhang. *Raman Spectroscopy and its Application in Nanostructures*. John Wiley & Sons, 2012, S. 256. ISBN: 1119966787.
- [72] Willes Weber und Roberto Merlin. *Raman Scattering in Materials Science*. Springer, 2000, S. 492. ISBN: 3540672230.
- [73] Johan Jason u. a. "Fiber-Optic Temperature Monitoring in Pulp Production". In: *Proceedings of the 55th IWCS/Focus Conference*. 2006, S. 41–49.
- [74] Herbert Giesche. "Mercury Porosimetry: A General (Practical) Overview". In: *Particle & Particle Systems Characterization* 23.1 (Juni 2006), S. 9–19. ISSN: 09340866. DOI: 10.1002/ppsc.200601009.
- [75] *Mercury Intrusion Porosimetry Theory*. 1877. URL: http://www.micromeritics.com/Repository/Files/Mercury_Porosemity_Theory_poster_pdf.

-
- [76] Johannes Schug. "Lokale Trocknungsanalyse von Papierfasern". Bachelor Thesis. Technische Universität Darmstadt, 2011.
- [77] Yves Maréchal. "The molecular structure of liquid water delivered by absorption spectroscopy in the whole IR region completed with thermodynamics data". In: *Journal of Molecular Structure* 1004.1-3 (Okt. 2011), S. 146–155. ISSN: 00222860. DOI: 10.1016/j.molstruc.2011.07.054.
- [78] Wu Lan u. a. "Ultrasound-assisted dissolution of cellulose in ionic liquid". In: *Carbohydrate Polymers* 86.2 (Aug. 2011), S. 672–677. ISSN: 01448617. DOI: 10.1016/j.carbpol.2011.05.013.
- [79] Luis Serrano u. a. "Integral use of pepper stems". In: *Industrial Crops and Products* 40.null (Nov. 2012), S. 110–115. ISSN: 09266690. DOI: 10.1016/j.indcrop.2012.03.006.
- [80] Anvar U. Buranov und G. Mazza. "Extraction and characterization of hemicelluloses from flax shives by different methods". In: *Carbohydrate Polymers* 79.1 (Jan. 2010), S. 17–25. ISSN: 01448617. DOI: 10.1016/j.carbpol.2009.06.014.
- [81] Carmen G. Boeriu u. a. "Characterisation of structure-dependent functional properties of lignin with infrared spectroscopy". In: *Industrial Crops and Products* 20.2 (Sep. 2004), S. 205–218. ISSN: 09266690. DOI: 10.1016/j.indcrop.2004.04.022.
- [82] Zhigang Li. *Industrial Applications of Electron Microscopy*. CRC Press, 2002, S. 640. ISBN: 0824745760.
- [83] K. S. Šifrin. *Physical Optics of Ocean Water*. Springer, 1988, S. 285. ISBN: 0883185296.
- [84] *Deriving the Radiative Transfer Equation • Ocean Optics Web Book*. URL: http://www.oceanopticsbook.info/view/radiative_transfer_theory.
- [85] Alex Kokhanovsky. *Light Scattering Reviews 5: Single Light Scattering and Radiative Transfer*. Springer, 2010, S. 549. ISBN: 3642103367.
- [86] *Henye-Greenstein scattering function*. URL: <http://omlc.ogi.edu/classroom/ece532/class3/hg.html>.
- [87] Albert Tarantola. *Inverse Problem Theory and Methods for Model Parameter Estimation*. Society for Industrial und Applied Mathematics, 2005, S. 342. ISBN: 0898715725.
- [88] Wolfgang Demtröder. *Experimentalphysik 2: Elektrizität und Optik*. Springer, 2008, S. 515. ISBN: 3540682104.
- [89] Alwin Kienle u. a. "Light propagation in dry and wet softwood". In: *Optics Express* 16.13 (Juni 2008), S. 9895. ISSN: 1094-4087. DOI: 10.1364/OE.16.009895.
- [90] Robert Siegel. *Thermal Radiation Heat Transfer*. Taylor & Francis, 2001, S. 864. ISBN: 1560328398.
- [91] P. Kubelka und F. Munk. "Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche". In: *Zeitschrift für technische Physik* 11 (1931), S. 593–601.
- [92] E. M. Patterson, C. E. Sheldon und B. H. Stockton. "Kubelka-Munk optical properties of a barium sulfate white reflectance standard." In: *Applied optics* 16.3 (März 1977), S. 729–32. ISSN: 0003-6935.
-

-
- [93] Akira Ishimaru. *Wave Propagation and Scattering in Random Media*. John Wiley & Sons, 1999, S. 600. ISBN: 078034717X.
- [94] H. Granberg und P. Edström. “Quantification of the Intrinsic Error of the Kubelka – Munk Model Caused by Strong Light Absorption”. In: *Journal of pulp and paper science* 29.11 (2003), S. 386–390.
- [95] H. Granberg und M. C. Beland. “Modelling the angle-dependent light scattering from sheets of pulp fibre fragments”. In: *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 19.03 (Sep. 2004), S. 354–359. ISSN: 0283-2631. DOI: 10.3183/NPPRJ-2004-19-03-p354-359.
- [96] L. I. Yang. “Kubelka Munk model in paper optics: successes, limitations and improvements”. In: *Proceedings of the National Seminar on Progress in Paper Physics*. 2. 2011.
- [97] L. F. Gate. “Comparison of the photon diffusion model and kubelka-munk equation with the exact solution of the radiative transport equation.” In: *Applied optics* 13.2 (Feb. 1974), S. 236–8. ISSN: 0003-6935. DOI: 10.1364/AO.13.000236.
- [98] Nicholas Metropolis und S. Ulam. “The Monte Carlo Method”. en. In: *Journal of the American statistical association* 44.247 (Apr. 1949), S. 335–341.
- [99] Atsushi Uchida u. a. “Fast physical random bit generation with chaotic semiconductor lasers”. In: *Nature Photonics* 2.12 (Nov. 2008), S. 728–732. ISSN: 1749-4885. DOI: 10.1038/nphoton.2008.227.
- [100] B. A. Wichmann und I. D. Hill. “Generating good pseudo-random numbers”. In: *Computational Statistics & Data Analysis* 51.3 (Dez. 2006), S. 1614–1622. ISSN: 01679473. DOI: 10.1016/j.csda.2006.05.019.
- [101] B. A. Wichmann und I. D. Hill. “Algorithm AS 183: An Efficient and Portable Pseudo-Random Number Generator”. In: *Journal of the Royal Statistical Society. Series C (Applied Statistics)* 31.2 (1982), S. 188–190.
- [102] Lihong Wang, Steven L. Jacques und Liqiong Zheng. “MCML—Monte Carlo modeling of light transport in multi-layered tissues”. In: *Computer Methods and Programs in Biomedicine* 47.2 (Juli 1995), S. 131–146. ISSN: 01692607. DOI: 10.1016/0169-2607(95)01640-F.
- [103] Erik Alerstam, Tomas Svensson und Stefan Andersson-Engels. “Parallel computing with graphics processing units for high-speed Monte Carlo simulation of photon migration.” In: *Journal of biomedical optics* 13.6 (Jan. 2008), S. 060504. ISSN: 1083-3668. DOI: 10.1117/1.3041496. URL: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19123645>.
- [104] Erik Alerstam, Tomas Svensson und Stefan Andersson-Engels. *CUDAMCML User manual and implementation notes*. 2009. URL: <http://www.atomic.physics.lu.se/fileadmin/atomfysik/Biophotonics/Software/CUDAMCML.pdf>.
- [105] Tapio Fabritius. “Optical method for liquid sorption measurements in paper”. en. Diss. 2007. ISBN: 9789514284045.
- [106] Lihong Wang und Steven L. Jacques. *Monte Carlo Modeling of Light Transport in Multi-layered Tissues in Standard C*, The University of Texas, MD Anderson Cancer Center, Houston. 1992.
- [107] Walter Alt. *Nichtlineare Optimierung: Eine Einführung in Theorie, Verfahren und Anwendungen*. Springer DE, 2002, S. 316. ISBN: 332284904X.
-

-
- [108] Alfio Quarteroni, R. Sacco und Fausto Saleri. *Numerische Mathematik 1*. Springer, 2002, S. 384. ISBN: 3642564003.
- [109] Janne Paaso. “Moisture depth profiling in paper using near-infrared spectroscopy”. Diss. University of Oulu, 2007.
- [110] Simon Širca und Martin Horvat. *Computational Methods for Physicists: Compendium for Students*. Springer, 2012, S. 723. ISBN: 3642324789.
- [111] B. Alince, J. Porubská und T. G. M. Van De Ven. “Light Scattering and Microporosity in Paper”. In: *Journal of Pulp and Paper Science* 28.3 (2002), S. 93–98.

B Danksagung

Die Entstehung dieser Arbeit wäre ohne die Unterstützung vieler Menschen nicht möglich gewesen. An dieser Stelle möchte ich mich bei ihnen bedanken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Wolfgang Elsässer für das von ihm entgegengebrachte Vertrauen und die Betreuung meiner wissenschaftlichen Arbeit. Die wissenschaftlichen Diskussionen haben meine Kreativität stets verstärkt und mich bei der Suche nach neuen Lösungsmöglichkeiten motiviert.

Für die wissenschaftlichen Diskussionen und die freundliche Übernahme der Zweitgutachterrolle möchte ich mich bei Herr Prof. Dr.-Ing. Samuel Schabel bedanken.

Herrn Dipl.-Ing Klaus Villforth danke ich für die wertvollen Einblicke in die Welt der Papierforschung und für die hilfreichen Gespräche.

Herrn Dipl.-Ing Franz Carstens danke ich für die ausführliche Einweisung in die Hg-Porosimetrie.

Für die zuverlässige Unterstützung in allen organisatorischen Fragen und für die wertvollen Tipps rund um die Doktorandenangelegenheiten und darüber hinaus bedanke ich mich bei Maria Musso.

Für die Unterstützung bei der Regelung meiner Angelegenheiten im Graduiertenkolleg 1114 möchte ich mich bei Herr Prof. Tropea sowie bei Heike Kagerbauer und Birgit Neuthe bedanken.

Den Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt möchte ich für die schnelle Herstellung und Optimierung meiner mechanischen Konstruktionen danken.

Ich bedanke mich bei den Mitarbeitern der elektronischen sowie der EDV Werkstatt für die wertvollen Ratschläge und Beratung in Fragen rund um die Elektronik.

Meinen ehemaligen und derzeitigen Kolleginnen und Kollegen gilt der Dank für eine tolle Arbeitsatmosphäre. Es war für mich eine große Freude mit so vielen interessanten und wissenschaftlich sowie technisch begeisterten Menschen zu arbeiten. Den kollegialen Zusammenhalt und die gemeinsame Freizeitgestaltung werde ich stets in guter Erinnerung behalten.

Meiner Familie und meinen Freunden danke ich für den Glauben an mich und für die bedingungslose Unterstützung in jeder Hinsicht.

Publikationen und Tagungsbeiträge im Rahmen der Dissertation

Veröffentlichungen in Fachzeitschriften:

Dovgal, V., Schabel, S., Elsässer, W. „Untersuchung der Papiereigenschaften mit Hilfe von MIR-Spektroskopie und Hg-Porosimetrie “. *tm-Technisches Messen*, 81(7-8), 357-362 (2014)

Veröffentlichte Tagungsbeiträge:

Dovgal, V., Schabel, S., Elsässer, W. „*Combined FT-IR and Diffuse Transmittance Spectroscopy for Research of Paper-Solvent Interaction* “. Proceedings der 113. Jahrestagung der DGaO, ISSN: 1614-8436 (2012)

Weitere Tagungsbeiträge:

Dovgal, V., Schabel, S., Elsässer, W. „*Combined FT-IR and Diffuse Transmittance Spectroscopy for Research of Paper-Solvent Interaction* “. Biophotonics 5th International Graduate Summer School 2012 (Poster)

Dovgal, V., Schabel, S., Elsässer, W. „*Bestimmung von optischen Streu- und Absorptionskoeffizienten in Papier* “. Graduiertenkolleg 1114 „Optische Messtechniken für die Charakterisierung von Transportprozessen an Grenzflächen “ (2010)

Dovgal, V., Schabel, S., Elsässer, W. „*Bestimmung von optischen Streu- und Absorptionskoeffizienten in Papier* “. Graduiertenkolleg 1114 „Optische Messtechniken für die Charakterisierung von Transportprozessen an Grenzflächen “ (2011)

Dovgal, V., Schabel, S., Elsässer, W. „*Bestimmung von optischen Streu- und Absorptionskoeffizienten in Papier* “. Graduiertenkolleg 1114 „Optische Messtechniken für die Charakterisierung von Transportprozessen an Grenzflächen “ (2012)

Dovgal, V., Schabel, S., Elsässer, W. „*Optische Messmethoden zur Untersuchung der internen Strukturveränderungen in Papier während der Trocknung* “. Graduiertenkolleg 1114 „Optische Messtechniken für die Charakterisierung von Transportprozessen an Grenzflächen “ (2013)

C Lebenslauf

Vladimir Dovgal
Bad Nauheimer Str. 13
64289 Darmstadt

Geburtsdatum: 10.10.1984
Geburtsort: St. Petersburg, Russland

seit 11/2009:	Wissenschaftlicher Mitarbeiter und Promotionsstudent in der AG Halbleiteroptik am Institut für Angewandte Physik, TU Darmstadt;
09/2009:	Masterabschluss in der Arbeitsgruppe Nichtlineare Optik / Quantenoptik an der TU Darmstadt; Masterarbeitsthema: Entwicklung und Aufbau eines optischen Verstärkers für ps-Laserpulse;
09/2004 - 09/2009:	Physikstudium an der TU Darmstadt;
08/1997 - 05/2004:	Abitur, Herderschule, Frankfurt am Main;